

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE EL HADJ LAKHDAR BATNA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : CHIMIE

Présentée par
HAFIED Meriem

THÈME

**Etude des aspects théoriques de la conversion des petits
hydrocarbures en milieu acide : Corrélation entre
hydroisomérisation, hydrocraquage et hydrotraitement.**

Soutenue publiquement le :01/07/2012

Devant le jury composé de :

Professeur	Dibi Ammar	Université de Batna	Président
Professeur	Belloum Mohamed	Université de Batna	Rapporteur
Professeur	Belaidi Salah	Université de Biskra	Examineur
Professeur	Omari Mahmoud	Université de Biskra	Examineur
Professeur	Zouchoune Bachir	Université d'Oum El Bouaghi	Examineur
Professeur	Ouddai Nadia	Université de Batna	Examineur



PDF
Complete

Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

MERCI !

Je remercie très sincèrement mon directeur de thèse, Mohamed Belloum, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet passionnant, pour avoir su m'encadrer avec efficacité tout en me laissant l'initiative, pour les longues discussions tardives. . .

J'exprime mes vifs remerciements aux membres du Jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier vivement tous ceux qui ont su me faire confiance, Abdou Boucekkine et Christiant Minot,. . . et ont rendu ce travail passionnant.

Et pour finir, merci à tous ceux qui m'ont soutenue pendant ces années.



PDF
Complete

Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Dédicace

A mes parents

A mon fils

A mon mari

A mes frères et mes sœurs

Je dédis ce travail

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ

ABSTRACT

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
EVALUER L'ÉNERGIE	4
Quelques notions théorique de base	5
A. Base de la chimie quantique ab initio	6
1. Equation de Schrödinger	6
2. Interprétation de la fonction d'onde	9
3. Approximation de Born-Oppenheimer	9
4. Méthode Hartree-Fock	11
5. Méthode post-Hartree-Fock	12
B-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	14
1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
<i>a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn</i>	15
<i>b) Second théorème de Hohenberg et Kohn</i>	16
2. Les équations de Kohn-Sham	16
C- Expression du terme d'échange et de corrélation <i>Exc</i>	18
<i>a) Approximation de la densité locale (LDA)</i>	18
<i>b) Extensions non-locales pour l'approximation de la densité locale (GGA)</i>	19
BIBLIOGRAPHIE	20
CHAPITRE I : L'ACIDITÉ	18
I. De l'acidité à la superacidité	18

I.1. Chimie en milieu superacide et formation des carbocations.....	18
I.2. Les acides solides.....	18
I.3. Les Zéolithes	18
I.4. L'acidité des zéolithes	18
I.5. L'approche cluster et le choix de cluster modèle de la zéolithe	18
I.6. Variation de l'énergie de déprotonation (ED) et de la fréquence ν_{O-H} en fonction de l'angle	18
I.6.1. L'influence de la densité au niveau du proton.....	43
BIBLIOGRAPHIE	44
CHAPITRE II : CRAQUAGE DES PETITS ALCANES	47
PARTIE A : CARBOMONOCATIONS	48
II.A.1. Conversion des hydrocarbures	49
II.A.2. L'activation des alcanes.....	50
II.A.3. Le craquage protolytique	51
II.A.4. Isomérisation (Réarrangement de squelette)	52
II.A.4.1. L'isomérisation des petits alcanes linéaires (n-C3, n-C4 et n-C5))	54
a. L'isomérisation de n-C3	54
b. L'isomérisation de n-C4	55
c. L'isomérisation de n-C5	56
II.A.5. Abstraction et transfert d'hydrure	59
II.A.6. Principales réactions basées sur le passage par l'ion carbénium	60
II.A.7. Le Craquage catalytique	61
II.A.8. Approche moléculaire dans l'étude de craquage.....	62
II.A.8.1. Les ions non-classiques	62
II.A.8.2 Application à l'activation de petits alcanes.....	63
II.A.8.3. Etude de l'activation de la liaison C-C dans l'éthane.....	64

II.A.9. Etude de l'activation des cycloalcanes de (C3 à C5)	68
II.A.9.1. Optimisation de géométrie	71
II.A.10. Analyse NBO	74
II.A.10.1. Liaison cycloproponium $C_3H_7^+$	74
II.A.10.2. Liaison cyclobutonium $C_4H_9^+$	75
II.A.10.3. Liaison Cyclopentonium $C_5H_{11}^+$	76
BIBLIOGRAPHIE	81
PARTIE B : CARBODICATIONS	82
II.B.1 Dications	83
II.B.2 Optimisation de géométrie.....	84
II.B.2.1 Dications à trois atomes de carbones	84
II.B.2.2 Dications à quatre atomes de carbones	86
II.B.3 Densité de Charge et Analyse de la Population Electronique	88
II.B.3.1 L'analyse de la population de Mulliken	89
II.B.3.2 L'analyse NBO et NPA	89
II.B.3.3. Localisation des orbitales naturelles	90
II.B.3.4. Les avantages de la théorie NBO	90
II.B.3.5. La théorie AIM (Atoms In Moleculs)	90
II.B.3.6. Détermination de la charge atomique en utilisant le modèle CHELPG	91
II.B.3.7. Détermination de la charge atomique en utilisant le modèle (MK)	92
II.B.4. Déplacements Chimiques RMN ^{13}C des systèmes dicationiques.....	93
II.B.4.1. Corrélation entre la charge atomique et les déplacements	
Chimiques RMN ^{13}C	95
II.B.5. La délocalisation de charge dans les systèmes carbodicationiques.....	98

BIBLIOGRAPHIE	101
CHAPITRE III : HYDRODESULFURATION	102
III.1. Introduction	103
III.2 hydrodésulfuration des composés soufrés	104
III.3. Désulfuration de thiophène sur un site acide de zéolithe	105
III.4. Approche théorique de l'activation de la liaison C S.....	108
III.4.1 Délocalisation de charge	111
III.5 Hydrotraitements de quelques petits hétérocycles	112
III.5.1. L'activation du thiirane	113
III.5.2. L'activation de l'aziridine	114
III.5.3. L'activation de l'oxirane	114
III.6. La délocalisation de charge dans les petits hétérocycles protonés	117
III.6.1. $C_2H_5S^+$ et $C_2H_6S^{++}$	117
III.6.2. $C_2H_5O^+$ et $C_2H_6O^{++}$	118
III.6.3. $C_2H_6N^+$ et $C_2H_7N^{++}$	118
BIBLIOGRAPHIE	120
CONCLUSION GENERALE	122

RÉSUMÉ

La conversion industrielle des hydrocarbures met en jeu des réactions introduisant des espèces carbocationiques ayant des structures d'une stabilité relative ou des structures de transition. Une étude théorique dans ce sens a été réalisée sur l'activation des cycloalcanes (C3 à C5), par protonation de la liaison C-C, suivie d'un calcul d'optimisation de géométrie qui a révélé des systèmes carbocationiques non-classiques (ions carbonium). Il s'est avéré que ces systèmes évoluent vers des structures pontées et des complexes d'interaction ion-molécule. L'analyse de la délocalisation de charge dans ces structures a été effectuée par la théorie NBO. Des systèmes carbocationiques ont été également optimisés et suivis d'une corrélation entre les charges atomiques et leurs déplacements chimiques RMN ^{13}C . D'autre part, l'étude théorique du processus d'hydrotraitement visant l'élimination du soufre, de l'azote et de l'oxygène présents dans les petits hétérocycles, tels que le thiirane, l'oxirane, l'aziridine a été réalisée à travers l'activation des liaisons C-S, C-N et C-O, suivie d'une optimisation de géométrie. La délocalisation de charge a été calculée pour contrôler l'aptitude des doublets non-liants des hétéroatomes à participer dans la formation des liens H-S, H-N et H-O.

Mots clés : conversion, cycloalcane, protonation, carbocations, hydrotraitement, petits hétérocycles, DFT/B3LYP, analyse NBO, RMN ^{13}C .

ABSTRACT

The industrial conversion reactions of the hydrocarbons, introducing the carbocationic species having the relatively stability structures or transition structures. A theoretical study has been realized on the activation of the cycloalkanes (C3 to C5), by protonation on C-C bond followed with an optimization of geometry, revealed a non-classical carbomonocation systems (carbonium ions). It has been proved that these systems evolve toward bridged structures and complex of ion-molecule interaction. Its charge delocalization performed by NBO analysis. Carbocationic systems have also been optimized and pursued a correlation between the atomic charges and their chemical shifts RMN ^{13}C . Thus, a theoretical study of the hydrotreating processes aiming the elimination of sulfur, nitrogen and oxygen atoms from the small heterocyclic ring systems such as thiirane, aziridine and oxirane, was realized via the activation of C-S, C-N and C-O bonds followed by a full optimization of the geometry. In addition, charge delocalization has been taken to check the ability of the lone pair of heteroatoms to participate in the formation of H-S, H-N and H-O bonds.

Key words: conversion, cycloalkanes, protonation, carbocations, hydrotreating, small heterocyclic rings, DFT/B3LYP, NBO analysis, RMN ^{13}C .



LISTE DES ABREVIATIONS

DFT : Density Functional Theory

GIAO : Gauge Including Atomic Orbital

NBO : Natural Bond Orbital

NPA : natural population analysis

HF : Hartree Fock

LDA : Approximation de la densité locale

ABO : Approximation de Born-Oppenheimer

CI : Interaction de configuration

CC : Coupled cluster

AIM : atoms in molecules

MK : Merz-Singh Kollman

ChelpG : Charge from Electrostatic potential using Grid based method

PEM: Potentiel électrostatique moléculaire

2e-3c : deux électrons entre trois centres atomique

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

- Figure1** : variation de la constante de Hammett (H_0) en fonction de la fraction molaire d'acide de Lewis pour le mélange $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ P.24
- Figure 2** : Espèces présentes dans le système $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ P.26
- Figure3** : Gamme d'acidité de systèmes superacides communsP.27
- Figure4** : Les deux classes des carbocationsP.29
- Figure5** : Structure des ions (a) et (b)P.29
- Figure6** : Activation des alcanes en milieu superacide P.30
- Figure7**: Schéma de l'assemblage des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 P.31
- Figure8** : Structure de quelques zéolithes basée sur le tétraèdre TO_4 P.32
- Figure9** : Structures des zéolithes a) FAU, b) BEA , c) MFIP.33
- Figure10** : Mécanismes de sélectivité de formeP.34
- Figure11**: comparaison des dimensions des pores dans trois zéolithes avec le diamètre cinétique des hydrocarbures choisisP.35
- Figure 12** : Représentation des sites acide de Bronsted et de Lewis P.36
- Figure13** : le cluster model choisiP.39
- Figure14** : l'angle dans le cluster modèleP.40
- Figure15** : Variation de l'énergie de déprotonation (ED) en fonction de (\bullet) P.41
- Figure16**: l'énergie totale de la forme protonée et déprotonée du cluster modèle en fonction de (\bullet) P.41
- Figure17** : Variation de la fréquence de la liaison O-H en fonction de (\bullet)P.42

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau.1 Paramètres dimensionnels de quelques zéolithes í í í í í í í í í .P.34

CHAPITRE II

PARTIE A

Tableau1 : L'indice d'octane des hydrocarbures C5 et C6í í í í í í í í í .. P.52

Tableau2 : la géométrie des structures protonées (ions carbonium)í í í í í í .P.64

Tableau3: l'énergie totale (u.a) í í í í í í í í í í í í í í í í í í í í í í P.66

Tableau4: longueur de la liaison C-C protoné í í í í í í í í í í í í í í í .P.68

Tableau5: La délocalisation de charge principale des interactions dominantesí ...P.73

Tableau6 : La distance et le taux d'occupation des principales liaisonsí í í í ..P.74

PARTIE B

Tableau1 : L'énergie totale (uma) í des structures **1a** et **2a**í í í ...í í í í í P.82

Tableau2 : L'énergie totale (uma) í des structures **1b** et **2b**í í í í í í í ..í P.84

Tableau3 : Les déplacements chimiques ^{13}C (en ppm) des centres carbocationiques obtenus par un calcul GIAO-DFTí í í í í í í í í í í í í í í í í í í í í ..P.91

Tableau4. Principale délocalisation de charge des interactions dominantesí í í P.96

Tableau5. Longueur de liaison (Å), Occupation et pourcentage de caractère des orbitales S et P dans les liaisons et les paires libresí í í íí .P.97



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

INTRODUCTION GENERALE

Notre travail a porté sur l'étude théorique de l'activation des petits hydrocarbures saturés en présence d'un catalyseur acide.

L'étude fondamentale de la protonation des petits hydrocarbures a été abordée dans ce travail en vue de mieux comprendre l'origine des intermédiaires réactionnels présentés par des ions carbénium et carbonium. Ce travail se propose d'étudier la structure et la délocalisation de charge électronique des intermédiaires carbocationiques mis en jeu lors des réactions de conversion (craquage, isomérisation et hydrotraitement) de quelques petits hydrocarbures.

Les travaux antérieurs ont montré à quel point les systèmes carbocationiques étaient stables en milieu superacide. Les différentes interprétations des résultats expérimentaux soulignent que malgré les avancés technologiques en matière d'analyses et de caractérisations spectroscopiques, la structure non-classique et la position des centres carbocationiques restent encore des sujets à controverses.

Dans le but de tenter de mieux comprendre l'évolution des différentes structures des carbomonocations et des carbodications obtenus par protonation des petits cycloalcanes, un calcul d'optimisation de géométrie au niveau B3LYP/6-31G(d) a été réalisé et suivi d'une analyse NBO. Par ailleurs, les déplacements chimiques RMN ^{13}C calculés par méthode GIAO-DFT ont permis d'identifier la nature classique ou non-classique des centres carbocationiques.

- Le premier chapitre de ce document décrit quelques concepts généraux sur l'acidité des milieux superacides et des acides solides. Un intérêt particulier est accordé à la description de l'acidité dans les zéolithes en présentant quelques paramètres agissant sur cette propriété.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des systèmes carbocationiques. Ce chapitre se divise en deux parties :
 - Une partie (A) porte sur l'étude de la structure des carbomonocations obtenus via la protonation ou l'abstraction d'un hydrure d'alcane linéaire n-C3 à n-C5. Les structures

obtenues ont subi un réarrangement du squelette par un shift d'hydrure ou d'alkyl. De plus la protonation des cycloalcanes (C_3 à C_5) a permis de former différents ions carbomium. Un calcul d'optimisation de géométrie des ions carbonium a permis d'explorer l'évolution des systèmes vers des minima (aucune fréquence imaginaire n'a été observée dans les carbomonocations). Afin de mieux élucider la délocalisation de charge électronique et d'explorer la nature des liaisons à l'intérieur de la structure des ions carbonium, (simple, double ou d'une faible interaction), une analyse (NBO) détaillée a été réalisée.

- La partie (B) consiste à étudier les systèmes carbodicationiques obtenus par une protonation suivie d'une abstraction d'hydrure ou par l'abstraction de deux hydrures d'un même cycloalcane. Ces carbodications ont été complètement optimisés en menant à de nouvelles géométries ayant deux centres carbocationiques.

En se basant sur un index développé par Schleyer et coll¹, nous avons pu identifier la nature (classique ou non classique) des centres carbocationiques. La variation des différentes charges atomiques en fonction des déplacements chimiques RMN ^{13}C des atomes de carbone a été également effectuée afin de sélectionner le type de charge approprié à la bonne description des systèmes carbodicationiques.

- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la désulfuration de la molécule de thiophène via la protonation des deux liaisons C-S. On a également étudié le processus d'hydrotraitement qui a pour but d'éliminer les hétéroatomes (soufre, azote et oxygène) existant dans les petits hétérocycles tel que le thiirane, l'aziridine, l'oxirane. L'activation des liaisons C-S, C-N, et C-O via une simple et double protonation, suivie d'une optimisation de géométrie des différents systèmes protonés, a été réalisée au niveau DFT-B3lyp/cc-pvdz. Dans le but de connaître l'influence de l'insertion du proton dans les liaisons C-X, notamment le partage de la charge électronique avec le système hétérocyclique, nous avons réalisé une analyse NBO avec le même niveau de calcul afin de discerner le pouvoir donneur des doublets non liants des hétéroatomes, et de prédire la

¹ Schleyer, P. V.; Lenoir, D.; Mison, P.; Liang, G.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 683, (1980).



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

possibilité d'un engagement de ce doublet dans la formation de nouvelles liaisons H-S, H-N ou H-O.



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

EVALUER L'ENERGIE

Quelques notions théoriques de base

Pour rationaliser les phénomènes chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques:

Les méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron) de l'équation de Schrödinger.

Parmi ces méthodes il faut distinguer celles de type Hartree-Fock (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation électronique) qui seront employées ici. Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes;

Les méthodes semi-empiriques où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques. Alors que les méthodes quantiques conduisent à une description quantitative de la chimie des systèmes étudiés, les méthodes semi-empiriques fournissent une approche de caractère plus qualitatif; les méthodes de mécanique moléculaire, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons) et qui utilisent des champs de force paramétrés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Cette technique offre l'avantage de pouvoir modéliser de grands systèmes tels que les protéines, mais le désagrément de n'être applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée. En outre ces méthodes ne peuvent rendre compte à des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

Les techniques basées sur les méthodes quantiques décrites sont choisies pour des systèmes complexes où une information relative à la structure électronique est nécessaire. En particulier, les méthodes basées sur la DFT offrent un très bon rapport de performance des résultats / ressources informatiques comparé à la plupart des méthodes basées sur les fonctions d'onde.

Afin de réduire les temps de calculs sur les méthodes quantiques plusieurs possibilités sont offertes:

Un développement d'algorithmes qui permettraient de réduire les calculs de façon à ce qu'ils deviennent proportionnels aux nombres d'atomes considérés ("linear scaling technique"). Pour ce faire, les interactions à longue distance peuvent être calculées de manière approchée ou une reformulation du problème SCF en terme de matrice de densité peut être envisagée; Une partition du système en sous-systèmes:

En utilisant des techniques différentes pour les sous-systèmes, par exemple une méthode quantique pour une partie tandis que le reste du système est pris en compte par la mécanique moléculaire; ou de manière moins approchée en gelant la densité électronique d'une partie du système puis en considérant l'autre partie selon une méthode dérivée de la DFT "standard" (abrégé par la suite KSCED pour "Kohn-Sham with constrained electron density"), soit dérivée des équations de Kohn-Sham (KS).

A. Base de la chimie quantique ab initio

1. Equation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde c'est à dire distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie.

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système.

L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par, r_1, r_2, \dots, r_N décrit par sa fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ est déterminée par l'équation suivante:

$$H\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)}{\partial t} \quad (\text{eq.1.})$$

qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système.

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ($\vec{F} = m\vec{a}$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné.

Pour un atome, ou une molécule isolée (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ peuvent s'écrire :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) e^{\frac{iEt}{\hbar}} \quad (\text{eq.2.})$$

où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{eq.3.})$$

résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H .

Les fonctions ψ_i solutions de l'Equation.3 sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé *état fondamental* du système.

A l'Equation (eq.3.) de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles:

$$H = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_K \nabla_K^2}_{1.} - \underbrace{\sum_K \sum_v \frac{Z_v e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Kv}}}_{2.} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_K \sum_{l \neq K} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Kl}}}_{3.} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_v \frac{1}{M_v} \nabla_v^2}_{4.} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_v \sum_\mu \frac{Z_v Z_\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\mu v}}}_{5.}$$

$$= T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (\text{eq.4.})$$

Où ∇_K^2 est le Laplacien du k ième électron:

$$\nabla_K^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (\text{eq.5.})$$

le même formalisme est appliqué à ∇_μ^2

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J.S} \quad \text{ou } h \text{ est la constante de Planck}$$

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1.1126510^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}$;

m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron;

M_ν est la masse du noyau ν

$r_{k\nu}$ est la distance séparant le k ième électron du ν ième noyau;

r_{kl} est la distance séparant le k ième électron du l ième;

$R_{\mu\nu}$ est la distance séparant les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement Z_μ et Z_ν .

Les cinq termes ci-avant peuvent être interprétés comme suit:

1. énergie cinétique des électrons,
 2. énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux,
 3. énergie de répulsion électrostatique entre électrons,
 4. énergie cinétique des noyaux,
- et finalement
5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

2. Interprétation de la fonction d'onde

Des solutions Ψ_i physiquement acceptables existent seulement pour certaines valeurs de E [1].

Ainsi, l'interprétation de la fonction d'onde implique la quantification de l'énergie.

L'interprétation de Ψ est basée sur la suggestion faite par Born. Ce dernier utilise une analogie avec la théorie ondulatoire de la lumière, dans laquelle le carré de l'amplitude d'une onde électromagnétique est interprété comme son intensité et ainsi, en terme quantique, comme le nombre de photons présents.

L'interprétation de Born, sur l'équation de Schrödinger, est que le carré de la fonction d'onde d'une particule (ou l'intégrale de $\Psi\Psi^*$, si Ψ est complexe sur tout l'espace) est proportionnel à la probabilité de trouver cette particule en chaque point de l'espace.

Probabilité de trouver une particule : $\alpha \Psi^* \Psi dV$

où V est le volume de l'espace considéré.

3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) \quad (\text{eq.6.})$$

Où $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux; $\Psi_R(\vec{r})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre; $\phi(\vec{R})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre. La fonction d'onde

électronique $\psi_R(\vec{r})$ ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

$$\begin{aligned}
 H\psi_k(\vec{r})\phi(\vec{R}) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial \psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \phi(\vec{r}) + V_{ne} \psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r}) + V_{ee} \psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r}) - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \frac{\partial^2 \phi(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \psi_R(\vec{r}) \\
 & - \sum_v^N \frac{1}{2M_v} \left(2 \frac{\partial \psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial^2 \psi_R(\vec{r})}{\partial R^2} \phi(\vec{r}) \right) + V_{mn} \psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r})
 \end{aligned}$$

(eq.7.)

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\psi(R, r)$ par $\psi_R(r)\phi(R)$ dans l'équation de Schrödinger (eq.3.) on obtient:

$$H\psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) = (T + V_{ne} + V_{ee})\psi_R(\vec{r}) + (T_{mn} + V_{mn})\phi(\vec{R}) = (E^e + T_{mn} + V_{mn})\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R})$$

(eq.8.)

et moyennant certaines approximations:

$$H^e \psi_R(\vec{r}) = E_R^e \psi_R(\vec{r}) \quad (\text{eq.9.})$$

avec :

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{eq.10.})$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron. Cet hamiltonien ne prend donc pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système ou entre les électrons et les spins nucléaires.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour cet hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

4. Méthode Hartree-Fock

L'approximation orbitale décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter-électronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spinorbitales ψ proviennent des $n/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \dots & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{eq.11.})$$

De part la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique E^e . Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode Hartree-Fock est l'application du principe variationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction

d'onde par exemple de type Slater(ϕ). Les équations de Hartree-Fock (HF) peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (\text{eq.12.})$$

Une solution exacte des équations HF, avec l'obtention des orbitales atomiques, est possible pour les atomes comprenant un noyau et un électron. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes poly-électroniques. La méthode de Roothaan est basée sur la méthode LCAO ("linear combination of atomic orbitals") qui décrit les orbitales moléculaires en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Les orbitales atomiques utilisées pour représenter les orbitales moléculaires constituent ce qui est appelé les "bases " du système; plus ces bases sont étendues plus les orbitales moléculaires seront proches de celles obtenues en résolvant directement les équations HF, avec la limite HF pour des bases de dimensions infinies.

La carence majeure de la méthode HF est le manque de la corrélation électronique. Les répulsions inter-électroniques sont moyennées et non instantanées. L'énergie de corrélation peut être définie, pour les méthodes *ab initio*, comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie donnée par la limite HF.

5. Méthode post-Hartree-Fock

Les méthodes les plus importantes [2] dans l'utilisation courante, pour introduire la corrélation électronique sont d'une part les méthodes appelées *post-HF* avec l'interaction de configuration (CI), les méthodes de "coupled cluster" (CC) et les "many-body

perturbation theory" (MP2, MP4, \dots) et, d'autre part, les méthodes qui dérivent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La résolution des équations de HF donne une fonction d'onde de référence sous la forme d'un déterminant de Slater.

La fonction d'onde de la méthode CI est une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et des configurations excitées. Ces dernières correspondent à l'excitation d'un, de deux ou plus électrons d'une orbitale occupée à une virtuelle. Les coefficients de cette combinaison linéaire sont déterminés selon le principe variationnel; l'énergie qui en découle est donc une limite supérieure à l'énergie exacte. L'IC totale ("Full CI") est la limite que l'on peut atteindre dans une base donnée, c'est à dire qu'elle comprend toute les excitations possibles des n électrons. Cependant l'IC totale accroît énormément les calculs avec le nombre d'électrons et la dimension des bases utilisées. Pour ces raisons de tels calculs servent habituellement de référence pour des systèmes comprenant un petit nombre d'électrons ($n \leq 20$). La méthode CI limitée à un nombre d'excitation inférieure à la totalité des possibilités ("truncated CI) n'est pas "size consistent" (c'est à dire, par exemple, que l'énergie d'un dimère placé à distance infinie n'est pas égale à deux fois l'énergie du monomère). Cette propriété importante est garantie par des méthodes non variationnelles comme "many-body perturbation theory" ou "coupled cluster methods".

Dans le formalisme de Moller-Plesset, l'hamiltonien est représenté comme la somme de l'hamiltonien HF de l'état fondamental et d'une différence, entre l'hamiltonien exact et HF, traitée comme une perturbation. Dans la théorie de perturbation, la fonction d'onde et l'énergie, pour un état donné, donnent l'état appelé "zéro" ou fondamental auquel est ajouté des corrections successives résultant des différents ordres de perturbation pour le traitement du système. L'approximation MP2 comprend des substitutions simples et doubles, la théorie des perturbations d'ordre 4 (MP4) ajoute des substitutions triples et quadruples.



Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Les méthodes "coupled cluster" (CC) sont actuellement les plus puissantes des méthodes *ab initio*. La théorie CC commence par un postulat sur la fonction d'onde à n électrons à savoir que cette fonction d'onde est multipliée par une exponentielle naturelle d'une somme d'opérateurs d'excitation d'électrons (T); T2 implique une double substitution. CCSDT comprend jusqu'à un opérateur de triple excitation.

L'étude des ruptures de liaisons homolytiques et les états électroniques excités requiert l'utilisation de fonctions d'ondes de références plus compliquées qui sont habituellement obtenues par des procédures autocohérentes multi-configurationnelles (MCSCF pour "multiconfiguration self-consistent field"). Cette méthode prend en compte correctement la partie d'énergie de corrélation qui provient des effets de quasi dégénérescence entre deux, ou plus, configurations électroniques (corrélation non dynamique). Assez souvent "l'espace actif complet" (CAS pour "complete active space") est employé dans lequel toutes les fonctions de configuration d'état (CSFs pour "configuration state functions") sont incluses.

B-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle.

L'application du principe variationnel donne les équations appelées équations de Kohn-Sham qui sont similaires aux équations de Hartree-Fock. En principe, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité.

Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte. Néanmoins les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats

qui sont comparables ou meilleurs que ceux donnés par MP2 à un moindre coût de ressource informatique.

Les premières approximations de la DFT sont similaires à celles appliquées aux méthodes HF. L'équation de Schrödinger est non-dépendante du temps et non-relativiste. A partir de l'approximation de Born-Oppenheimer le formalisme et les approximations divergent.

1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans un système électronique le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelé la densité électronique pour cet état [3].

Cette quantité est désignée par $\rho(\vec{r})$ et sa formule, en terme de ψ , pour l'électron 1, est:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 ds_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{eq.a.})$$

avec s_1 comme coordonnée de spin.

La densité électronique possède les propriétés suivantes:

1. $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui tend vers zéro quand \vec{r} tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\begin{cases} \int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) = N \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \end{cases} \quad (\text{eq.b.})$$

2. $\rho(\vec{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X)

Hohenberg et Kohn ont prouvé [4] que l'énergie moléculaire fondamentale E_0 , la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} du volume moléculaire. E_0 est une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$ et est représentée par $E_0[\rho]$ avec $\rho = \rho(\vec{r})$.

En d'autres termes, les propriétés de l'état fondamental sont totalement déterminées par le nombre N et le potentiel externe dû au champ des noyaux $v(\vec{r})$.

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn

La densité électronique $\rho(\vec{r})$, pour l'état fondamental non dégénéré d'un système à n électrons, détermine $v(\vec{r})$. Autrement dit, $\rho(\vec{r})$ détermine de manière unique la fonction d'onde de l'état fondamental ψ et de là toutes les autres propriétés du système avec l'Equation (eq.a.)

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \text{ (eq.c.)}$$

Pour démontrer le premier théorème de Hohenberg et Kohn, la densité d'électrons est suffisante pour déterminer le potentiel $v(\vec{r})$ une constante additive près, seul le principe variationnel (minimum d'énergie) pour l'état fondamental [4,5] est employé.

Donc ρ détermine v et n et de là toutes les propriétés de l'état fondamental.

b) Second théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème de Hohenberg-Kohn découle du premier théorème et reconsidère le *principe variationnel* d'énergie en fonction de la densité électronique. Il dit que pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(r)$, tel que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(r) dr = n$

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle \quad (\text{eq.d.})$$

Où : $E_v[\tilde{\rho}]$ est la fonctionnelle d'énergie de $E_v[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ne}[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}]$.

Cependant les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous disent pas comment calculer E_0 à partir de ρ , ou comment trouver ρ sans trouver ψ en premier.

L'avantage de travailler avec ρ , bien que des expressions approchées pour $E_0(\rho)$ doivent être utilisées, réside dans la résolution plus facile, pour un niveau comparable de précision, des équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité amenant à ρ par rapport aux méthodes *ab initio* correspondantes.

De plus, les théorèmes de Hohenberg et Kohn fournissent les fondements théoriques pour l'obtention de méthodes de calcul toujours plus précises.

2. Les équations de Kohn-Sham

L'absence d'une expression analytique pour l'hamiltonien (Eq.A.10) a amené Kohn et Sham à reformuler le problème en introduisant des orbitales moléculaires ϕ_i et en scindant l'hamiltonien en terme classique et résiduel.

L'énergie électronique totale d'un système à n -électrons peut-être écrite sans approximation comme [6, 4]:

$$E^e = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(\vec{r}_1) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_A \int \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} \rho(\vec{r}_1) d(\vec{r}_1) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xG}$$

$$= T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xG}[\rho]$$

(eq.e.)

Le premier terme représente l'énergie cinétique de n électrons non-interagissant [7,8,9] avec la même densité $\rho(\vec{r}_1) = \sum_i \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)$ que le système actuel d'électrons interagissant. Le second terme tient compte de l'attraction électron-noyau, soit du

potentiel externe, et le troisième terme de l'interaction Coulombienne ($J[\rho]$) entre les deux distributions de charge $\rho(\vec{r}_1)$ et $\rho(\vec{r}_2)$. Le dernier terme (l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$) contient la différence entre l'énergie cinétique du système non-interagissant ($T_s[\rho]$) par rapport au système interagissant ($T[\rho]$), et le terme non classique du potentiel d'interaction électron-électron, soit:

$$E_{XC} = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee} - J[\rho] \quad (\text{eq.f.})$$

En appliquant le principe variationnel (eq.d.) et en tenant compte de la contrainte (eq.b.) grâce au multiplicateur de Lagrange, les orbitales $\{\{\phi_i(\vec{r}_1); i=1,..n\}$ de (eq.e.) sont des solutions du système d'équations à un électron de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d(\vec{r}_2) + V_{XC} \right] \phi_i(\vec{r}_1) = h_{KS} \phi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{eq.g.})$$

où le potentiel d'échange et de corrélation V_{XC} est défini comme la dérivée fonctionnelle de E_{XC} en fonction de la densité électronique:

$$V_{CX}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{eq.h.})$$

Ce terme n'est pas connu de manière exacte et quelques approximations seront développées plus loin.

Ainsi des applications pratiques de la DFT deviennent possibles avec les travaux de Kohn-Sham (KS) [10] qui donnent en 1965 un ensemble d'équations monoélectroniques (eq.e.) à partir desquelles on peut, en principe, obtenir la densité électronique, et ensuite l'énergie totale.

Les orbitales de Kohn-Sham ϕ_i n'ont pas de signification physique mais permettent de calculer la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{eq.i.})$$

Le problème pour trouver $\rho(\vec{r})$ est toujours présent avec les équations de Kohn-Sham: la fonctionnelle $E_{KS}(\rho)$ exacte n'est pas connue, notamment la partie dite d'échange et de corrélation. Cela signifie qu'une fonctionnelle approchée doit être utilisée dans les calculs moléculaires, comme celle décrite par Dirac [11] pour un gaz homogène d'électrons.

C. Expression du terme d'échange et de corrélation *Exc*

a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'expression la plus simple de l'énergie d'échange et de corrélation *Exc* est celle provenant de l'approximation LDA (approximation de la densité locale) dans laquelle un gaz homogène d'électrons est pris en compte. La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut se scinder en une somme sur l'énergie d'échange et sur l'énergie de corrélation. Pour une densité électronique constante, l'énergie d'échange est définie de manière exacte par la fonctionnelle de Dirac [11].

Cependant des versions simplifiées de la LDA étaient connues longtemps avant le développement formel de la théorie de la fonctionnelle de la densité. La méthode de Hartree-Fock-Slater, ou Xa avec $a=2/3$, retient seulement la partie d'échange de l'expression *Exc*. Les équations relatives à cette méthode du calcul de l'énergie d'échange peuvent être trouvées dans la publication de Slater [12] ou Dirac [11].

D'autres études consacrées à la détermination de l'expression pour l'approximation de densité locale de qualité toujours croissante ont suivi. Une fonctionnelle très populaire a été développée par Vosko, Wilk et Nusair [13] (VWN) pour l'expression de la corrélation.

b) Extensions non-locales pour l'approximation de la densité locale (GGA)

Dans l'utilisation de la densité électronique homogène pour des atomes ou des molécules, le terme énergétique d'échange est sous-estimé, tandis que le terme de corrélation est quand à lui surestimé. Afin de tenir compte des inhomogénéités existant dans des systèmes moléculaires de dimension finie, des améliorations peuvent être apportées à la fonctionnelle locale.

Stoll et *coll* [14] ont estimé que l'erreur principale provenait de la corrélation entre électrons de même spin, qui dans un système fini est beaucoup plus faible que dans le gaz homogène d'électrons, ils ont suggéré une nouvelle expression de l'énergie de corrélation dans leur publication.

La corrélation entre les électrons de même spin a été complètement éliminée, de telle sorte que la contribution, à l'énergie d'échange et de corrélation, des électrons de même spin est donnée uniquement par la partie d'échange. L'expression pour l'énergie d'échange proposée par Becke et *col* [7] est obtenue en ajoutant un terme dit non local (NL) au terme local utilisé jusqu'à présent:

$$E_{XG} = E_{XG}^{LDA} + E_{XG}^{NL} \quad (\text{eq.j.})$$

Ainsi une correction dite non-locale (ou correction par gradient) peut être apportée à l'approximation de densité locale; différentes fonctionnelles ont été proposées telles que Stoll [14], BP [15, 16, 17], PW91 [18].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford university press, 4ème edition, (1990).
- [2] P. Botschwina, S. Schmatz, "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", (1996).
- [3] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 68, 381, (1978).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, ,136, 864, (1964).
- [5] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford univ-press New-York (1989).
- [6] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 91, 651, (1991).
- [7] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 88, 1053, (1988).
- [8] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23, 542, (1927).
- [9] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, , 6, 602, (1927).
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133, (1965).
- [11] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, 376, (1930).
- [12] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 385, (1951).
- [13] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, , 58, 1200, (1980).
- [14] H. Stoll, E.G. Golta, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.*, , 49, 143, (1978).
- [15] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 91, 651, (1991).
- [16] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, A 38, 3098, (1988).
- [17] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, B 33(12), 8822, (1986).
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, in *Electronic Structure of Solids '91*, ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 11, (1991).



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

CHAPITRE I

L'ACIDITÉ

I. De l'acidité à la superacidité

Les processus acido-basiques sont très vite apparus comme des étapes clés dans une multitude de réactions chimiques. Le concept d'acidité a évolué peu à peu au fil des années.

Arrhénius développa la première théorie dans les années 1880-1890 basée sur la dissociation ionique d'acides minéraux dans l'eau. En 1923, J. N. Brønsted [1] généralisa le concept à d'autres solvants en décrivant une réaction acido-basique comme le transfert de protons H^+ d'un donneur (acide) vers un accepteur (base). Parallèlement, G. N. Lewis [2] compléta la définition en l'appliquant aux systèmes non protiques : un acide est une espèce capable d'accepter des paires électrons et une base, une espèce capable de donner des paires électrons.

En solution aqueuse, l'eau accepte un proton pour donner l'ion hydroxonium H_3O^+ . La force des différents acides peut être comparée en mesurant leur aptitude à transférer un proton à la molécule d'eau, c'est-à-dire en déterminant la concentration de l'ion H_3O^+ . Un acide est considéré comme fort lorsqu'il est complètement dissocié en solution aqueuse.

Dès 1927, J.B. Conant [3] avait observé que des bases très faibles comme les cétones ou les amides formaient des sels dans les milieux non aqueux tels que l'acide sulfurique H_2SO_4 ou les acides perchloriques $HClO_4$ dissous dans l'acide acétique. Il suggéra de nommer ces systèmes superacides, terme qui ne fut rigoureusement défini que 40 ans plus tard par Gillespie [4] lors de ses travaux pionniers sur la mesure d'acidité de ce type de systèmes. Il définit un superacide comme un milieu plus acide que l'acide sulfurique concentré à 100% [5,6].

Si la mesure de l'acidité de milieux aqueux dilués est basée sur la concentration en ions hydroxonium, celle des systèmes concentrés nécessite l'utilisation d'indicateurs

faiblement basiques notés B dont le degré de protonation peut être suivi par spectroscopie, par exemple, pour déterminer le rapport d'ionisation BH^+/B . Cette technique fut proposée et développée par Hammett [7] et permet, en faisant varier les indicateurs de basicité (pK_{BH^+}) connue, de déterminer une constante d'acidité H_0 pour un système donné (équation 1).

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log (BH^+ / B) \quad (\text{eq.1.})$$

Ainsi, Hammett mesura la constante H_0 pour des systèmes $H_2O-H_2SO_4$ à l'aide d'une série d'anilines primaires substituées et détermina $H_0 = -12$ pour l'acide sulfurique anhydre [8].

Selon Gillespie, de manière empirique, les superacides sont donc des systèmes dont la constante de Hammett est inférieure à -12.

L'acide triflique (CF_3SO_3H) et l'acide fluorosulfonique (HSO_3F) sont généralement considérés comme les acides simples de Brønsted, les plus forts avec des constantes H_0 de -14,1 et -15 environ [9]. Pour augmenter l'acidité des superacides de Brønsted, il est nécessaire d'ajouter un composé capable de déplacer l'équilibre d'autoprotonation vers la droite dans l'équation 2.



Ceci est notamment possible avec des acides de Lewis halogénés comme le trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$), le pentafluorure d'antimoine (SbF_5), le tribromure d'aluminium ($AlBr_3$), etc., qui en présence d'acides halogénés (HF , HSO_3F , CF_3SO_3H , HCl , HBr) complexent le contre ion A^- . L'entité LA^- présente alors une charge négative très délocalisée et permet d'obtenir une espèce H_2A^+ au caractère acide très amplifié. Le mélange HSO_3F/SbF_5 aussi appelé acide magique est certainement l'un des systèmes les plus étudiés avec HF/SbF_5 . Son étude approfondie fut menée parallèlement aux travaux de G. A. Olah [9] concernant la chimie des carbocations stables. L'acidité de ce système varie en fonction de la proportion de SbF_5 ajoutée comme le montre la **Figure1**.

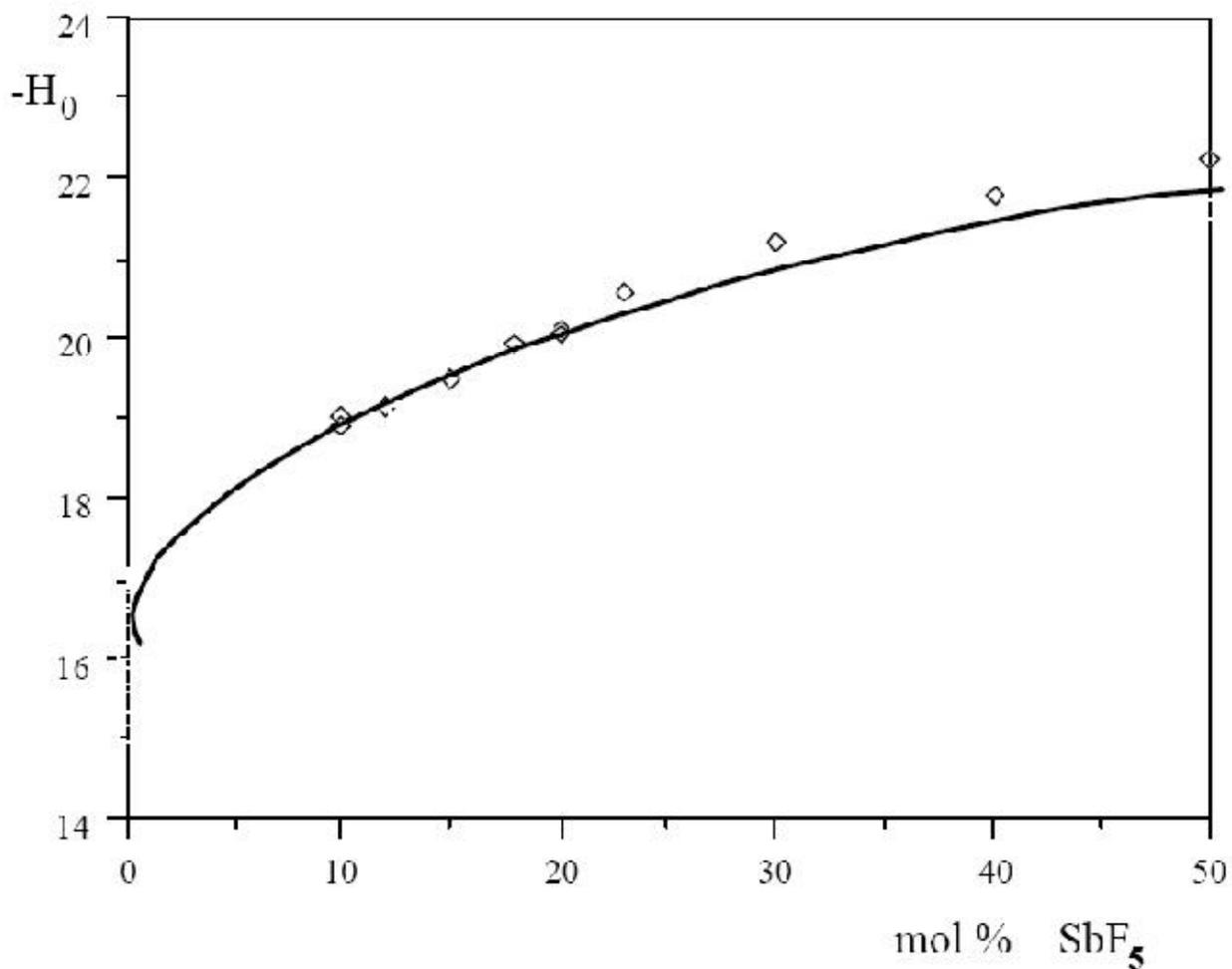
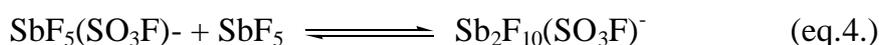


Figure1 : variation de la constante de Hammett (H_0) en fonction de la fraction molaire d'acide de Lewis pour le mélange $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ [10,11].

L'augmentation de l'acidité s'explique par les deux réactions de dissociation complexation facilitées par l'ajout de l'acide de Lewis :



Dans un premier temps et à faible concentration, l'acide fluorosulfonique s'ionise (eq.3.) puis au fur et à mesure que la concentration de SbF_5 augmente, le contre ion créé dans l'étape précédente est complexé par une seconde molécule pour donner un anion plus gros (eq.4.) où la charge est encore plus délocalisée.

Par étude RMN, A. Commeyras et collègues [12] et plus récemment le groupe de F. Aubke [13] ont pu mettre en évidence les espèces générées par ces processus. La **figure2** montre les espèces recensées dans ces études. Il ressort que le système HF/SbF_5 présente la même évolution en fonction de la fraction molaire d'acide de Lewis [14,15] et la formation de contre-ions volumineux permet d'avoir un proton plus libre et donc un milieu plus acide.

De nombreux groupes ont étudié l'acidité des systèmes superacides avec des méthodes différentes permettant une classification selon la force acide **figure3**. Les mélanges HF/SbF_5 et $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ ont une gamme d'acidité très large, permettant l'obtention de milieux plus de 10^9 fois plus acides que l'acide de Brønsted simple de départ [16].



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

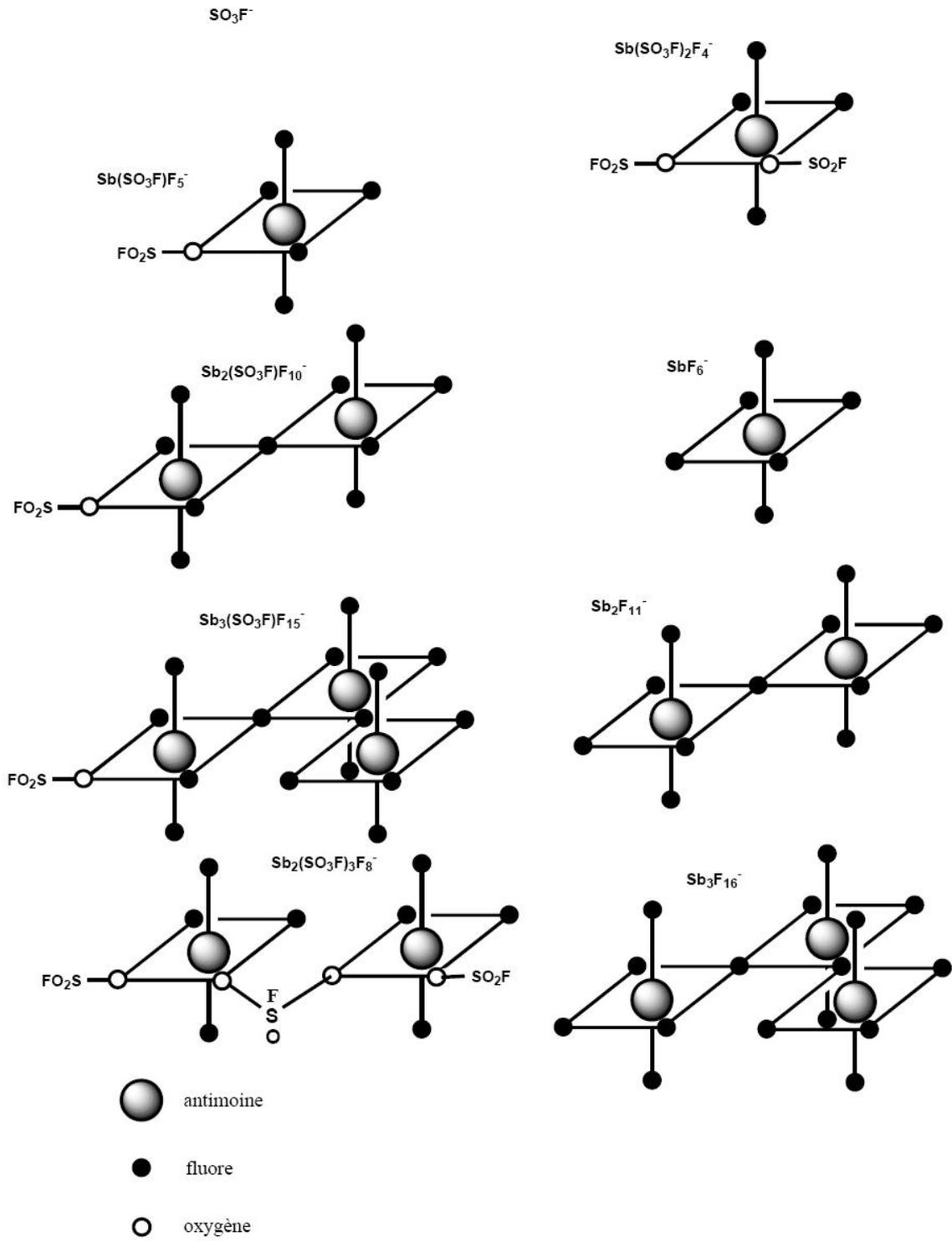


Figure 2 : Espèces présentes dans le système $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ [13]

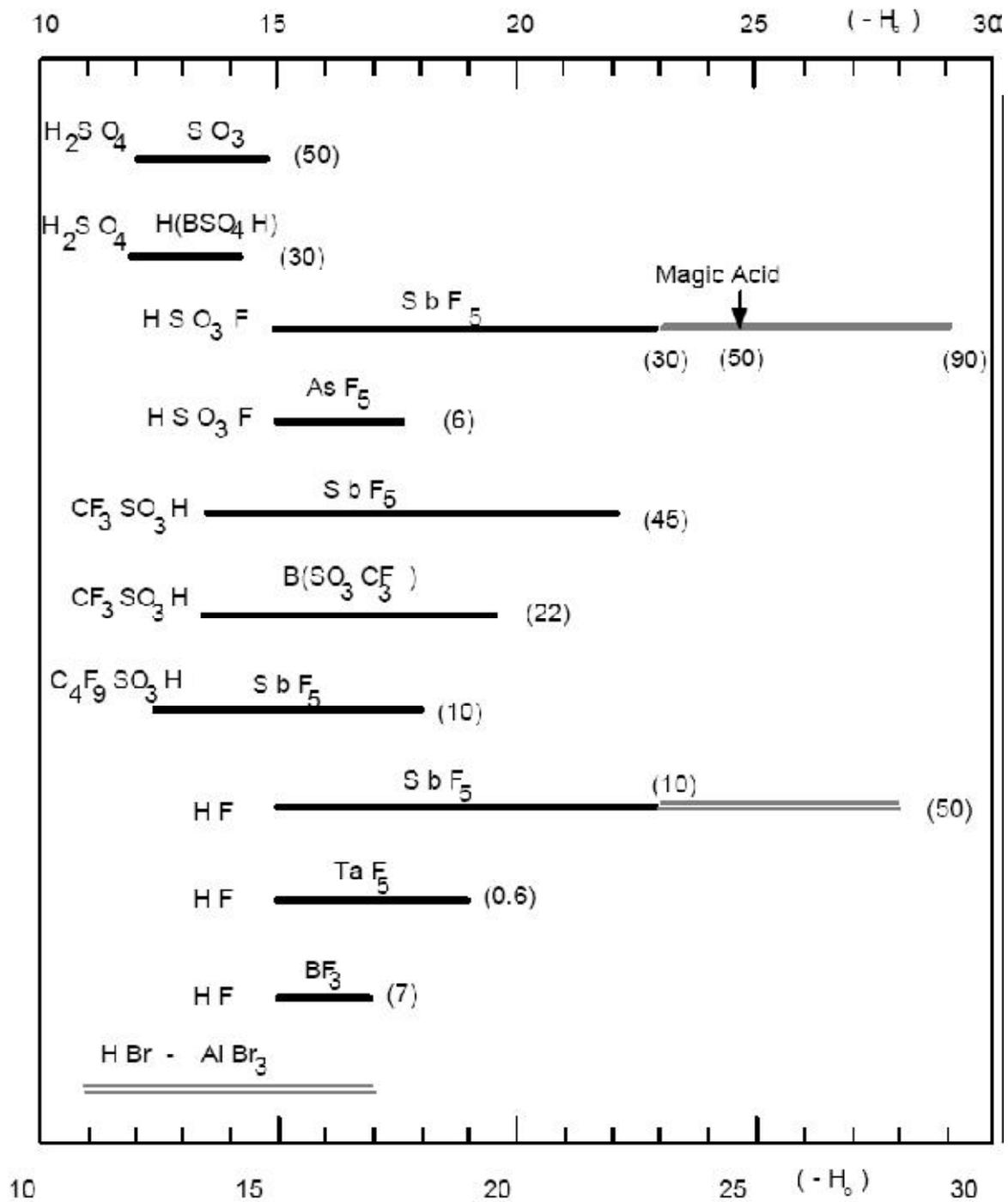


Figure3 : Gamme d'acidité de systèmes superacides communs (entre parenthèses sont indiquées les fractions molaires en acide de Lewis).

I.1. Chimie en milieu superacide et formation des carbocations

Les premiers travaux significatifs sur les carbocations remontent au début du XX^{ème} siècle avec notamment les travaux sur le cation triphénylméthane en milieu acide de Norris [17] et Kehermann [18] ainsi que Baeyer et Villiger [19] qui les premiers suggèrent le caractère ionique du produit formé.

Dans les années soixante Olah [20] développa l'utilisation des superacides en tant que milieux propices à la génération et l'étude des espèces carbocationiques à longue durée de vie. Une multitude de carbocations très divers ont pu être ainsi étudiés et caractérisés [21].

Parmi les composés étudiés, les hydrocarbures saturés montrent une réactivité inattendue puisque les liaisons simples jouent le rôle de nucléophiles en montrant leur caractère donneur qui s'explique par la aptitude des liaisons C-C et C-H de former des carbocations (complexes-).

Le concept général de carbocation a été étendu à deux cas distincts (**Figure4**) :

➤ **Ions carbénium** : sont des trivalents classiques comprenant un carbone hybridé sp^2 à géométrie plane, en absence de contrainte stérique. Formellement, le carbone portant la charge n'a que six électrons de valence, ce qui en fait un centre très pauvre en électron. La structure des carbocations trivalent peut être toujours décrite en utilisant deux électrons deux centres atomiques (2e-2c). L'ion CH_3^+ est l'exemple le plus simple (**Figure5-structure a**).

➤ **Ions carbonium** : Comportant un carbone pentacoordiné (ou plus), offrant une situation non classique dans laquelle deux électrons se répartissent sur trois centres atomiques. Le carbone impliqué dispose toujours de huit électrons de valence mais deux d'entre eux étant distribués sur trois centres, l'ion résultant présente également un déficit en électron. L'ion CH_5^+ est considéré comme l'ion carbonium le plus simple [22] (**Figure5-structure b**).

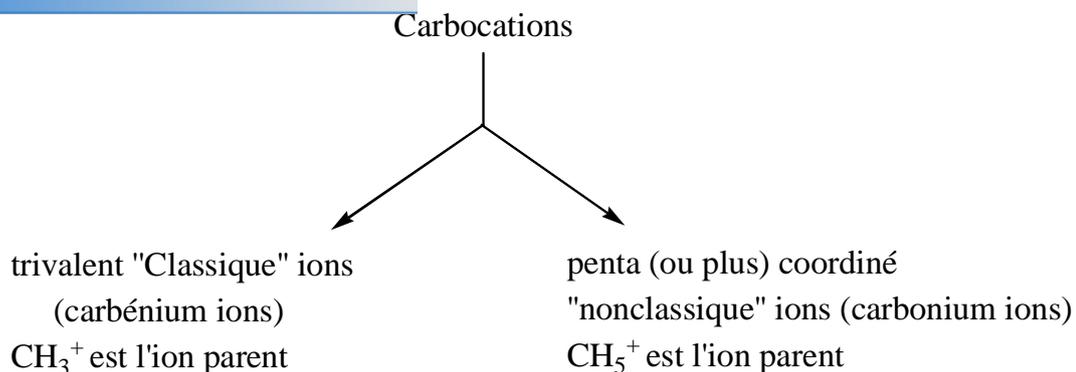


Figure4 : Les deux classes des carbocations [22]

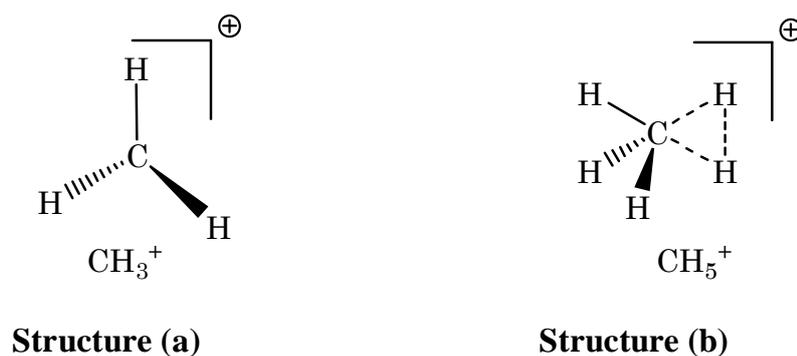


Figure5 : Structure des ions (a) et (b)

D'une façon générale, les ions *carbénium* sont les intermédiaires intervenant dans les réactions électrophiles avec les molécules organiques comportant un ou plusieurs groupes ou n-donneurs, alors que les ions carboniums interviennent dans les réactions impliquant des molécules comportant uniquement des liaisons C-H ou C-C simples, c'est-à-dire typiquement les hydrocarbures saturés.

Les travaux d'Olah [23] et de Hogeveen [24] ont mis en évidence la protonation des alcanes en milieu superacide : c'est l'attaque d'un proton particulièrement activé sur les liaisons C-C et C-H simples. La première étape est la protonation directe et réversible d'une liaison de l'alcane menant à la formation d'une espèce transitoire présentant un carbone pentacoordiné (ion carbonium), qui peut ensuite évoluer vers la formation d'un ion *carbénium*. (Figure6)

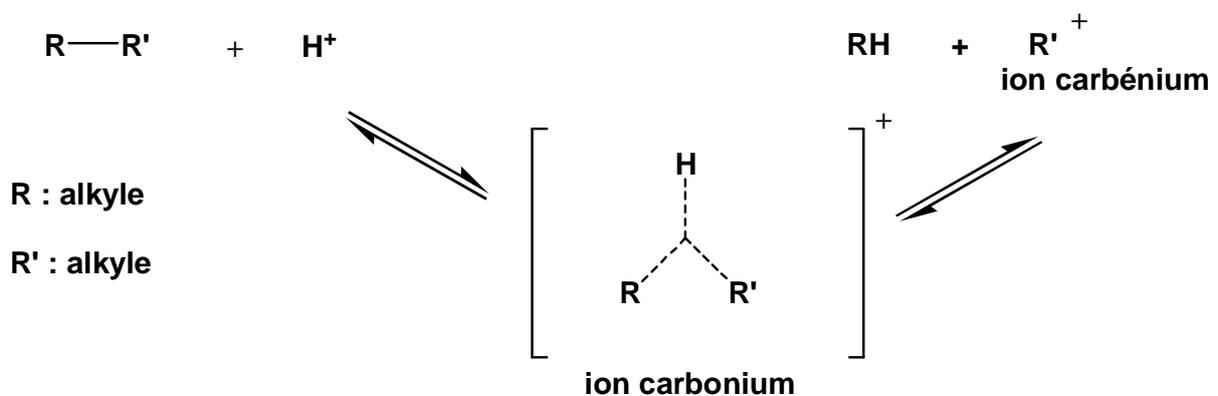


Figure6 : Activation des alcanes en milieu superacide

L'ion carbénium formé est stable en milieu superacide, contrairement à son comportement dans les milieux d'acidité plus modérée, il ne subit pas de déprotonation le mettant en équilibre avec l'oléfine correspondante. Exemple : le spectre RMN d'une solution du cation tertio-butyl obtenu après le mélange du butane ou de l'isobutane dans $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ reste inchangé même après plusieurs jours [23,24].

I.2. Les acides solides

Les superacides présentent une activité idéale à basse température, que ce soit pour la pétrochimie ou pour la synthèse organique, cependant leur caractère corrosif et leur danger potentiel vis-à-vis de l'environnement ont poussé les industriels à développer des catalyseurs plus facilement manipulables et recyclables. Durant ces dernières décennies, un grand effort de recherche s'est concentré sur l'utilisation des solides à caractère acide parmi lesquels on cite : les zéolithes.

L'avantage principale des acides solides en comparaison avec les liquides est la facilité de séparer les produits après réaction ainsi qu'une large gamme de température qui peut être utilisée (supérieure à 600 °C). D'une autre part ils sont moins toxiques et la géométrie tridimensionnelle de plusieurs solides peut induire la stéréo- et la régiosélectivité notamment dans le cas des zéolithes, pour lesquelles les cages et les canaux peuvent contrôler la diffusion des réactifs ou des produits [25].

I.3. Les Zéolithes

Le terme zéolithe a été évoqué pour la première fois en 1756 par le minéralogiste suédois Cronstedt qui découvrit la stilbite [26]. Il remarqua que sous l'effet de la chaleur, ce matériau dégage une importante quantité d'eau et l'appela zéolithe dont l'étymologie grecque « zéo- » (de *zein*, bouillir) et « -lithe » (de *lithos*, pierre) peut être traduite par « pierre qui bout ». Plus d'une centaine de structures différentes de zéolithes, d'origine naturelle et synthétique a été caractérisée à ce jour [27].

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins, assemblages tridimensionnels réguliers de tétraèdres TO_4 (SiO_4^{4-} ou AlO_4^{5-}) liés les uns aux autres par leurs atomes d'oxygène.

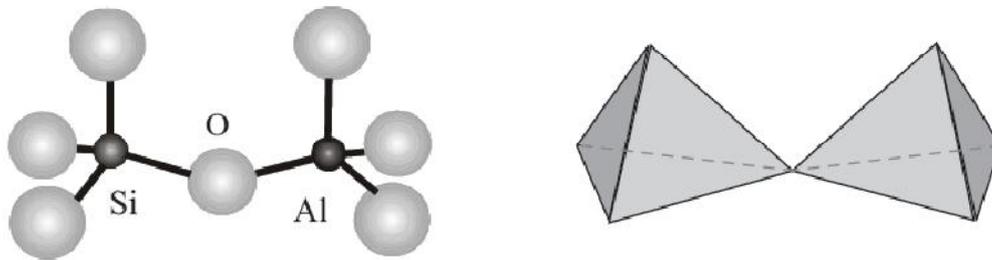


Figure7: Schéma de l'assemblage des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- [28]

La formule chimique d'une maille élémentaire d'une zéolithe peut être représentée par $\text{M}_x/n(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$ où n est la valence du cation M , $x+y$ le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire et x/y le rapport Si/Al , qui est dans tous les cas supérieur à 1 puisque deux atomes d'aluminium ne peuvent être voisins directs (règle de Loewenstein) [29] et peut varier infiniment jusqu'à un matériau purement silicique (silicalite).

Chaque type de zéolithe a sa propre structure tridimensionnelle constituée d'un réseau de canaux de différents diamètres et de cavités plus ou moins grandes. La **Figure9** et la **Figure10** donne les structures de quelques zéolithes.

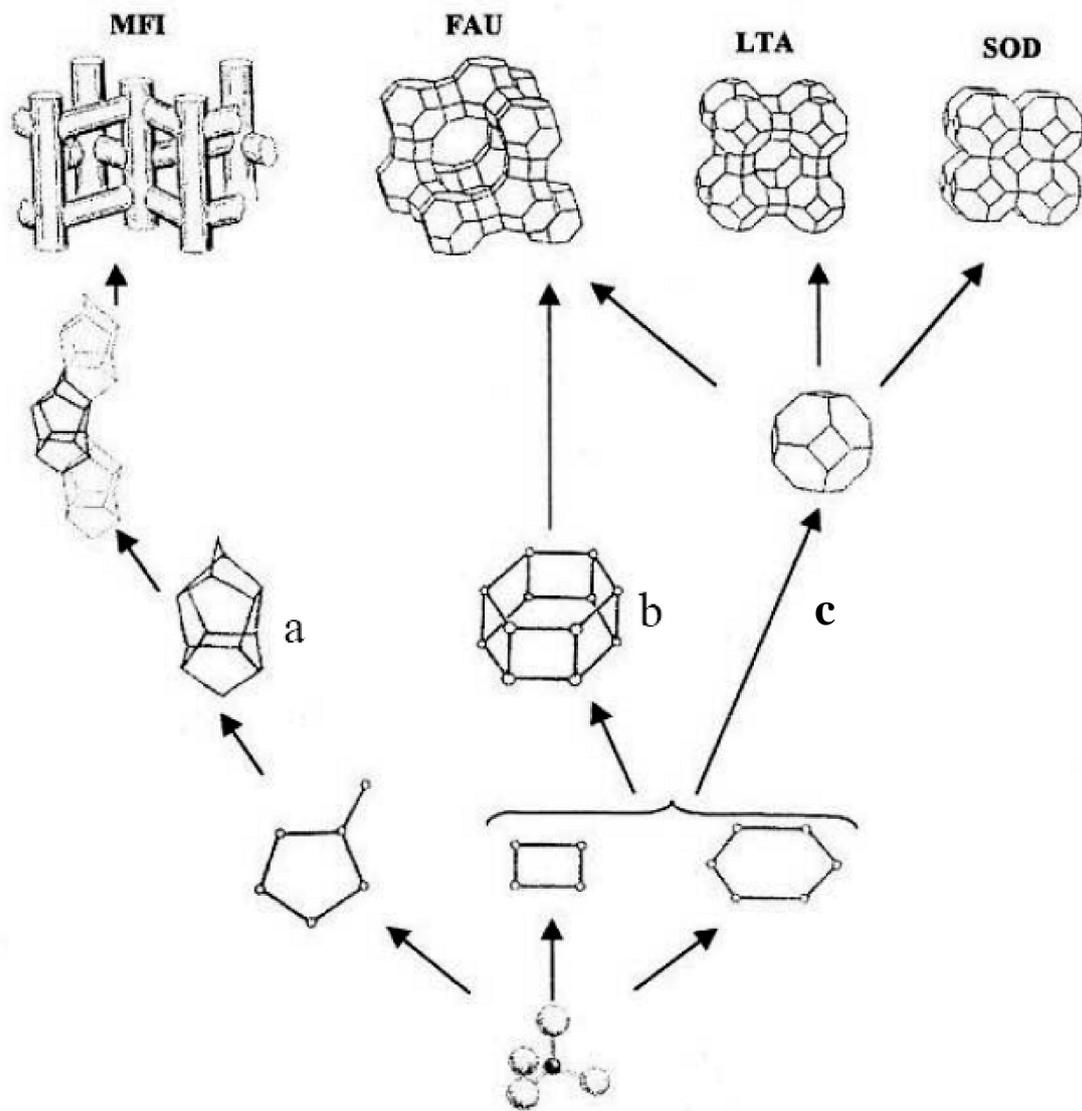


Figure8 : Structure de quelques zéolithes basée sur le tétraèdre TO_4 [30]

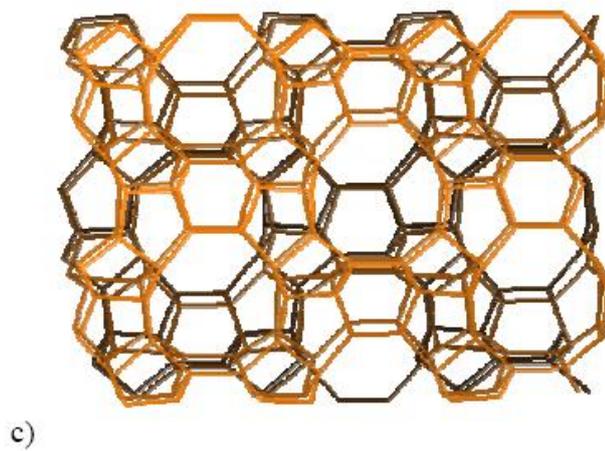
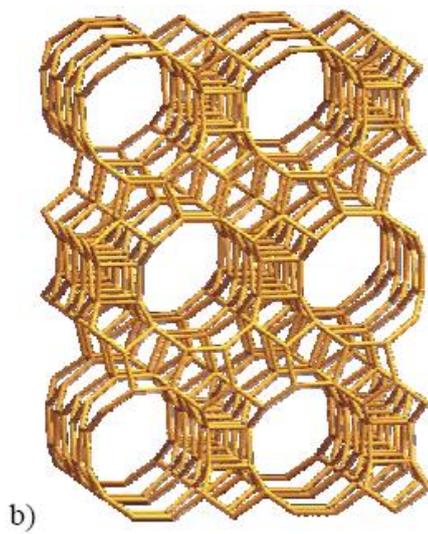
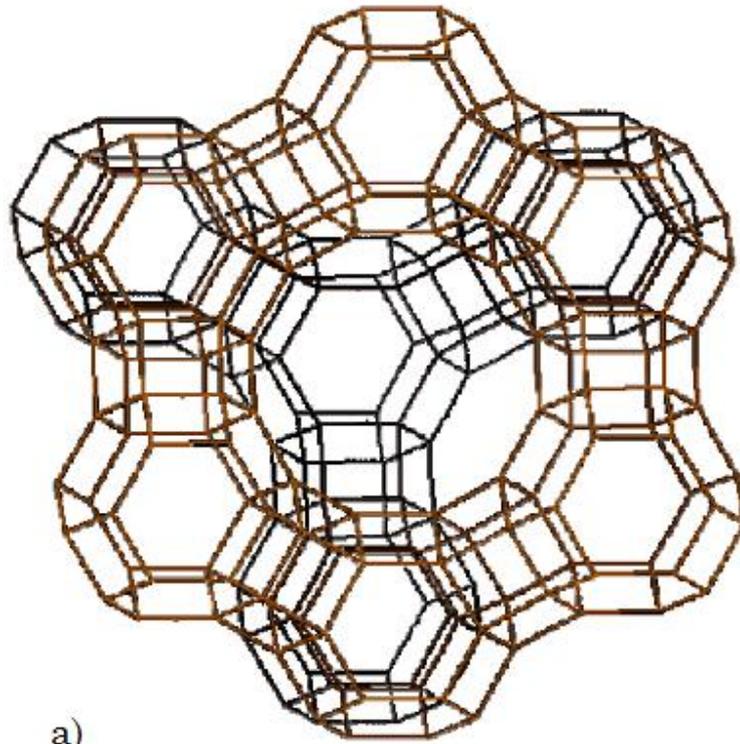
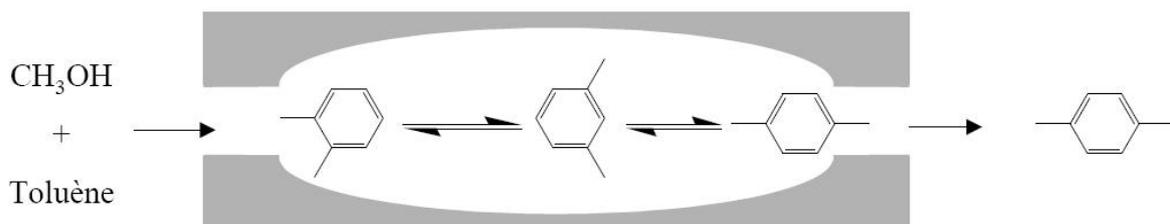


Figure9 : Structures des zéolithes a) FAU, b) BEA , c) MFI [31]

La taille des pores et/ou la taille des cages sodalites est une première caractéristique importante, propre à chaque zéolithe. De cette propriété découle d'ailleurs une des grandes applications de ces solides : la séparation des molécules en fonction de leur taille. Les zéolithes sont pour cette raison souvent appelées tamis moléculaires (**Figure10**).



a) *Sélectivité vis-à-vis des réactifs : craquage du n-heptane -*



b) *Sélectivité vis-à-vis des produits : méthylation du toluène -*

Figure10 : Mécanismes de sélectivité de forme

Tableau.1 Paramètres dimensionnels de quelques zéolithes [31]

Symbole IZA*	Nom usuel	Nombre de Tétraèdres formant les pores	Ouverture des canaux (en Angström)	Dimensionnalité du réseau de canaux
FAU	Faujasite	12	7,4	3
MFI	ZSM-5	10	5,1 x 5,5	3
BEA	Beta	12	5,7 x 7,7	3
MOR	Mordénite	12	6,5 x 7,0	1

* IZA : International Zeolite Association

La **Figure11** montre les dimensions des pores de quelques zéolithes, ce qui permet un choix approprié au système à convertir.

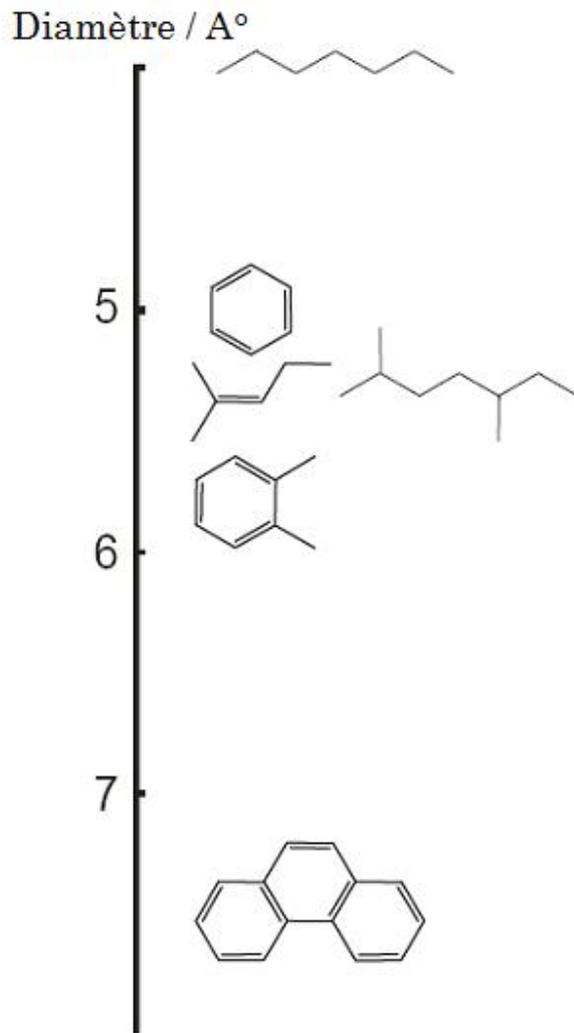
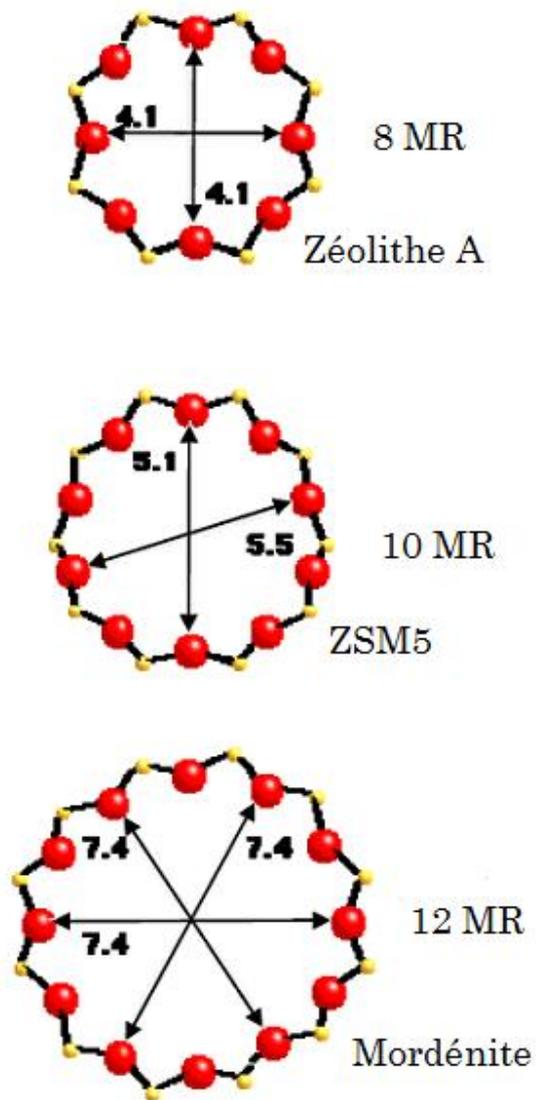


Figure11: comparaison des dimensions des pores dans trois zéolithes avec le diamètre cinétique des hydrocarbures choisis [32]

Une autre caractéristique importante résulte de l'incorporation d'atomes d'aluminium. La substitution d'un atome de silicium Si^{4+} par un atome d'aluminium Al^{3+} dans un site tétraédrique induit la création d'un excédent de charge négative compensé par les cations M^{n+} . A l'état naturel, le cation est le plus souvent soit un alcalin soit un alcalino-terreux de la première ou de la deuxième colonne du tableau périodique (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). La possibilité d'échanger ce cation permet de conférer un caractère acide à la zéolithe (H-zéolithe). En effet, lorsque la zéolithe est protonique on peut décrire sa structure selon la **Figure 12** ou les représentations limites font apparaître une acidité de type Bronsted et Lewis.

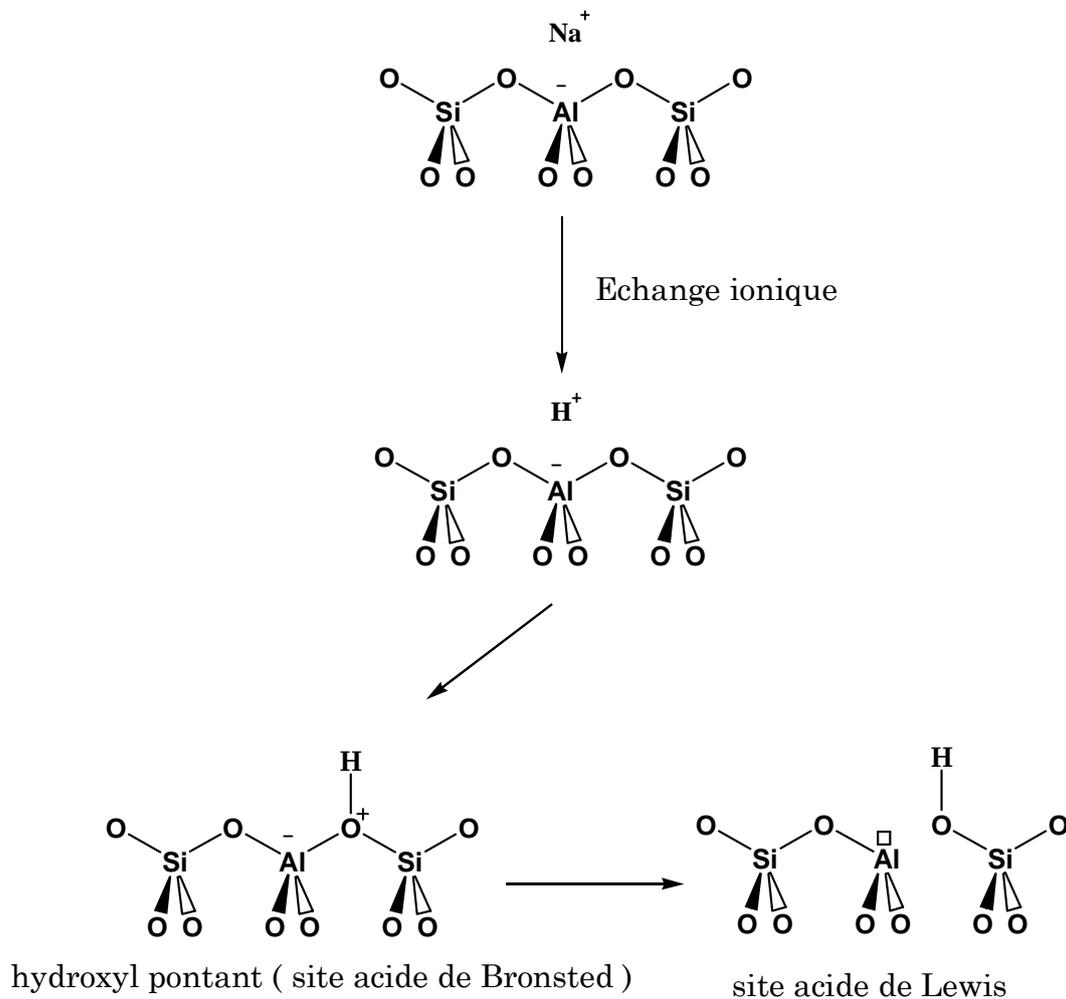


Figure 12 : Représentation des sites acide de Bronsted et de Lewis

I.4. L'acidité des zéolithes

L'acidité des solides a fait l'objet de plusieurs investigations théoriques et expérimentales. Cependant, la mesure de l'acidité nécessite une définition univoque : quel est le ou les facteurs qu'il faut mesurer ??

Les fonctions d'acidité usuelles (PH ou H_0) utilisées pour la détermination de l'acidité dans les liquides ne sont pas appropriées pour les solides. Les propriétés catalytiques des zéolithes sont principalement dues à leur caractère acide. Cependant, la caractérisation de leur acidité est difficile à cause d'une part de la présence de deux types de sites acides, Brønsted et Lewis, et d'autre part de la distribution hétérogène de leur force acide.

La force des sites acides de Bronsted dépend de la composition chimique de la zéolithe (la quantité d'atomes Al dans la structure ou le rapport Si/Al est supérieur à 1) et notamment de la géométrie locale du site acide qui est déterminé par l'angle T-O-T et la liaison T-O [33]. Bien que les sites acides dans les zéolithes ont été caractérisés par de nombreux investigateurs qui ont utilisé une variété de techniques spectroscopiques, de sorption et de titrage [34,35], aucune technique n'a été satisfaisante de fournir une information complètement en accord avec les données catalytiques.

Cependant, certaines réactions d'hydrocarbures qui s'effectuent via la formation de carbocations peuvent être utilisées pour caractériser la force acide d'une zéolithe [35,36]. De plus, aucune des méthodes développées pour caractériser la force acide dans les zéolithes n'est capable de donner des valeurs absolues comparables à l'échelle de **pKa**.

pour les acides en solution, avec l'exception de la possibilité de déterminer l'énergie de déprotonation [37].

1.5. L'approche cluster et le choix de cluster modèle de la zéolithe

Les réactions de la catalyse hétérogène qui s'effectuent sur la surface d'un solide, peuvent être étudiées en utilisant : l'approche cluster (*cluster approach*), les méthodes d'enfoncement (*embedding methods*) ou les méthodes périodiques (*periodic methods*) [38].

- Un cluster modèle est formé via l'extraction d'une petite portion de la structure cristalline en terminant la valence par des groupements hydroxyles ou des hydrures [39].
- La méthode d'enfoncement est une extension de l'approche cluster, dans cette méthode on enfonce le cluster dans des niveaux très moyens de mécanique quantique ou dans le modèle de calculs moléculaire.
- Dans la méthode périodique on définit une surface assez large de l'unité primaire du cristal. Les conditions limites de la périodicité sont ensuite utilisées pour étendre les trois dimensions de l'unité primaire [40].

Les aspects catalytiques des réactions sur les zéolithes (l'activation des adsorbats et la rupture ou la formation d'une telle liaison) dépendent que de l'environnement local qui entoure le proton acide de la zéolithe. Cette propriété offre à l'approche cluster la qualité d'être l'aspect important pour obtenir des résultats relativement fiables [41].

Dans cette partie, nous avons choisi un cluster modèle (**Figure13**) selon : $[H_3Si-OH-AlH_3]$, ce cluster est complètement optimisé au niveau DFT/6-31G(d) en montrant sur la **Figure13** les distances Si-O, Al-O et l'angle Si-O-Al ainsi que les charge naturelles sur l'atome d'oxygène et d'hydrogène mobile. La valeur entre parenthèse indique le déplacement chimique du proton calculé par rapport au TMS par la méthode GIAO/B3LYP et la base 6-31G(d). La fréquence IR de la liaison O-H correspond à une elongation qui apparaît vers 3791.9 cm^{-1} .

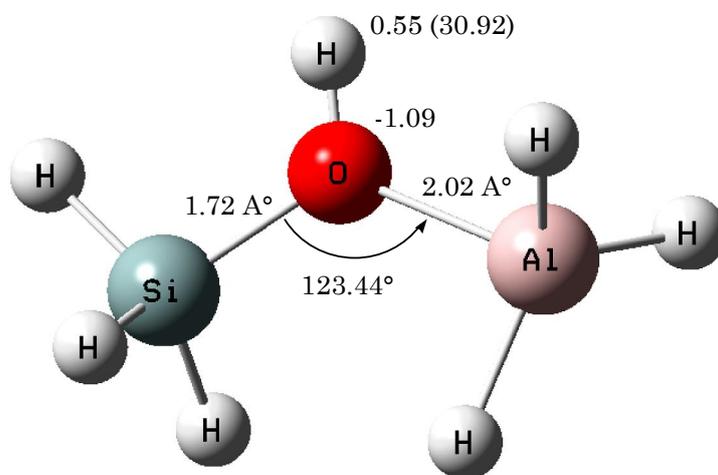


Figure13 : le cluster model choisi

Sachant que les zéolithes sont des édifices cristallins formés de tétraèdres T-O-T d'oxydes de Si et de Al. Ainsi dans les zéolithes, les groupes OH peuvent être distingués en :

- groupement ou lien O-H $[Si(O-H)Al]$,
- groupement silanol terminal Si-OH et
- groupement aluminium hydroxy (AlOH).

Le premier groupe est le site acide de Brönsted, il est de forte acidité et il résulte de la mise en commun d'un atome d'oxygène par un tétraèdre Si et un tétraèdre Al. Le deuxième groupe est produit habituellement sur la surface externe et il est de faible acidité. Le dernier groupe se produit par la présence de la phase de l'aluminium.

Les sites acides dans différentes positions de la structure zéolithique ont généralement des forces acides différentes et la location des atomes Al et des protons est un point critique dans la prédiction théorique de l'acidité par ce que la présence des sites acides de Bronsted reste toujours liée à l'existence d'un atome Al pour neutraliser la charge négative créée par ce dernier.

Nous nous attachons dans notre étude à présenter les différentes situations limites du phénomène de transfert de protons dans le cluster modèle, en utilisant différents critères pour mesurer de la force du site acide de Bronsted. La fréquence de l'élongation de la liaison O-H est considérée comme un fort paramètre de l'acidité [42].

Un autre critère usuel est l'évaluation de l'énergie de déprotonation (ED) du site acide, définie par : $ED = E(ZO^-) - E(ZOH)$ [37] où, Z représente une zéolithe (ou un cluster) standard ; $E(ZOH)$ est l'énergie totale d'une zéolithe (ou d'un cluster) sous sa forme protonée (H-forme) et $E(ZO^-)$ est l'énergie totale d'une la zéolithe sous sa forme déprotonée.

La géométrie locale (l'angle Si-O-Al, les distances Si-O et Al-O) du site est aussi étudiée, et est corrélée au autres paramètres d'acidité. La charge naturelle portée par le proton du lien O-H est calculée et représentée en fonction du déplacement chimique RMN 1H . Lors de la variation de l'angle (Figure 14) on a effectué un calcul de point simple, ce qui apporte les résultats présentés par les figures suivantes :

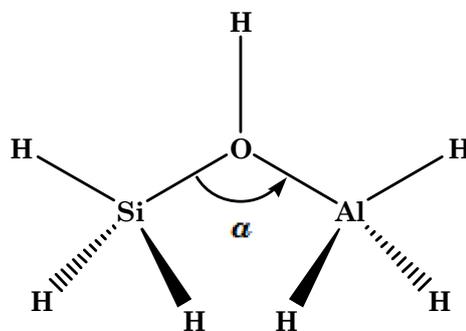


Figure14 : l'angle dans le cluster modèle.

I.6. Variation de l'énergie de déprotonation (ED) et de la fréquence O-H en fonction de l'angle

Pour décrire l'acidité, l'énergie de déprotonation a été prise comme paramètre déterminant. Dans cette étude deux valeurs faibles de ED ressortent sur la courbe (**figure 15**), la plus faible correspond à un angle de 70° . On remarque que pour cet angle le pouvoir donneur du proton dans le cluster modèle est minimal.

Un palier entre les angles 110° et 160° indique une valeur maximale constante de ED ce qui fait correspondre à cet intervalle une acidité relativement forte.

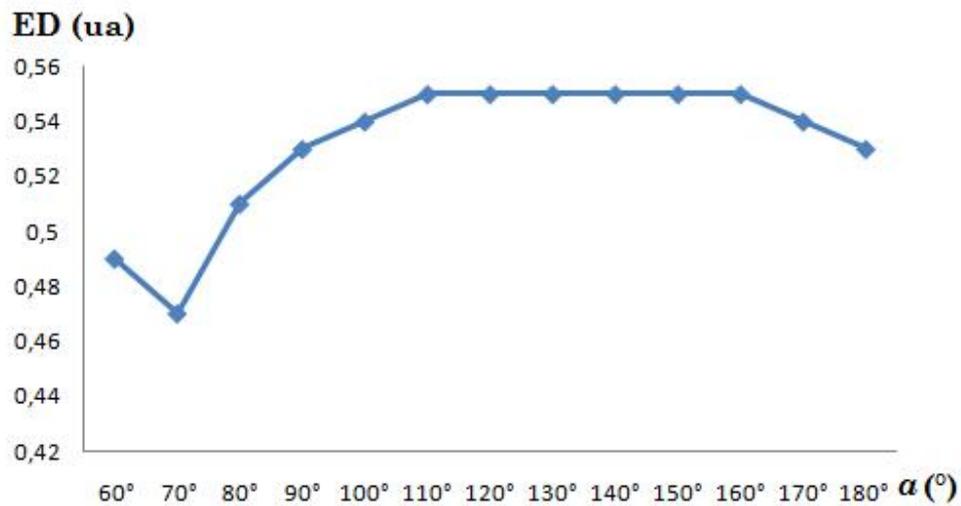


Figure15 : Variation de l'énergie de déprotonation (ED) en fonction de α (°)

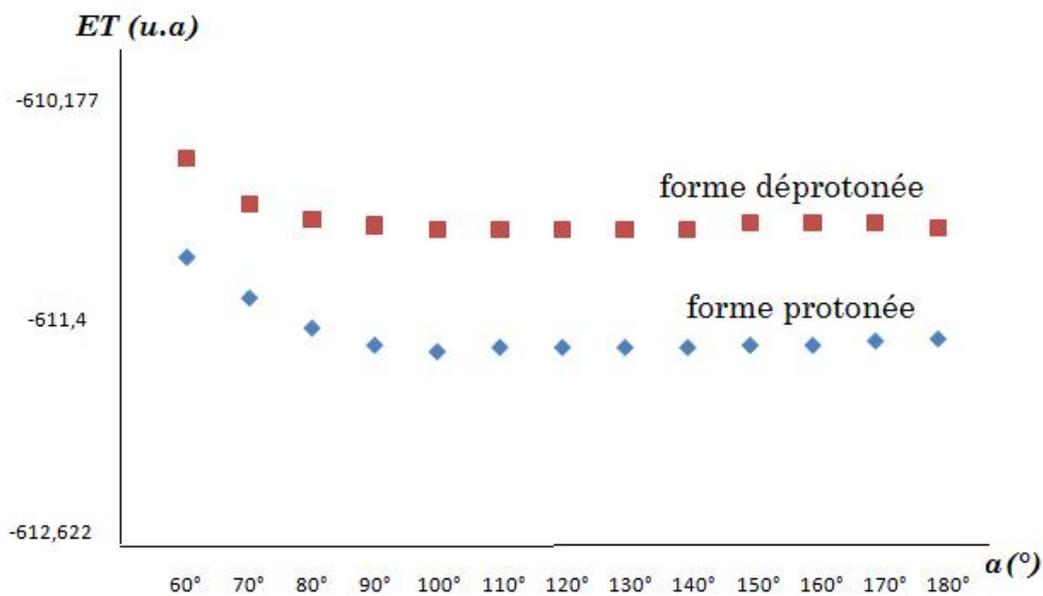


Figure16: l'énergie totale de la forme protonée et déprotonée du cluster modèle en fonction de α (°)

La **figure16** donne la variation de l'énergie totale des deux formes du cluster modèle. L'aire entre les deux courbes définit l'énergie de déprotonation.

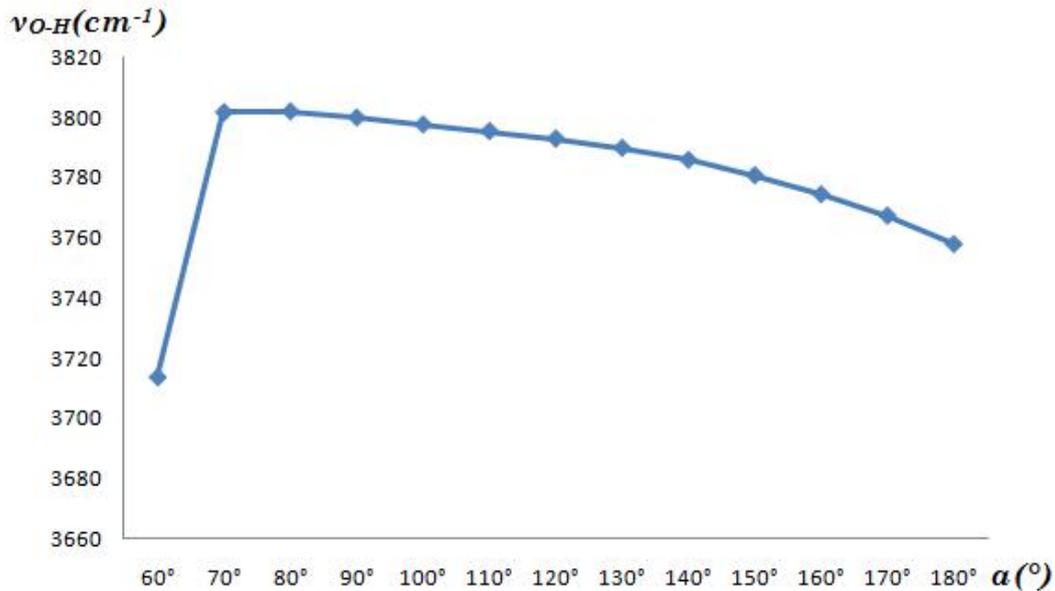


Figure17 : Variation de la fréquence de la liaison O-H en fonction de α (°)

L'énergie de déprotonation et la fréquence ν_{O-H} ne peuvent décrire l'acidité du cluster seulement si elles présentent des valeurs synchrones, si l'une augmente (diminue) l'autre augmente (diminue), de ce fait, pour une acidité forte, il faut que la fréquence du lien O-H soit faible et son énergie de déprotonation soit faible aussi.

On constate d'après la courbe (**figure 17**) et à un angle de 70° que la fréquence ν_{O-H} est maximale traduisant une forte liaison O-H et par la suite une faible acidité. Cela est en opposition avec la valeur de ED (**figure 16**). Cette contradiction peut être justifiée par l'énergie totale de la forme déprotonée qui entre dans le calcul de l'énergie de déprotonation, alors que la fréquence ν_{O-H} qui ne peut tenir en compte que la forme protonée du cluster.

On conclue que le cluster modèle choisi n'a pas permis d'estimer une bonne corrélation entre la fréquence ν_{O-H} et l'énergie de déprotonation ED, chose pour laquelle plusieurs études [43,44] ont pris l'énergie de déprotonation comme paramètre essentiel pour représenter l'acidité des zéolithes.

I.6.1. L'influence de la densité au niveau du proton

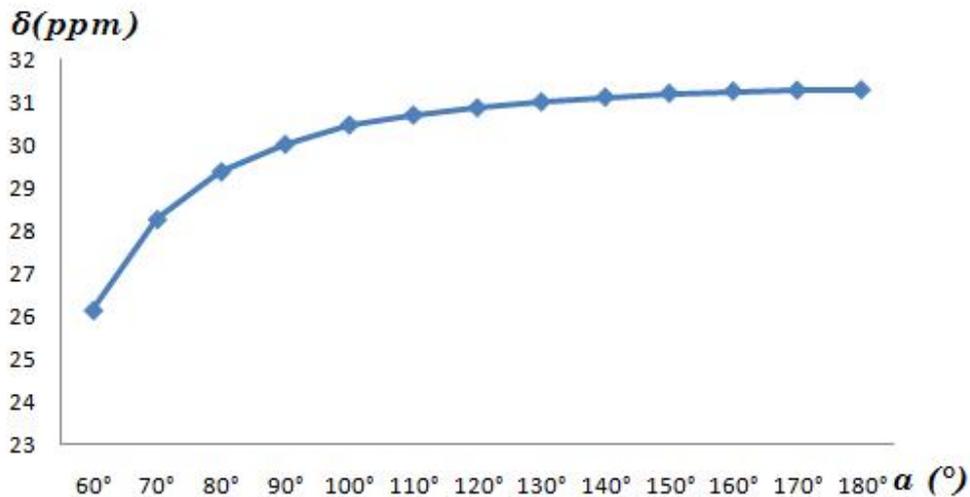


Figure18 : Variation du déplacement chimique du proton en fonction de α (°)

En variant l'angle α , le proton présente alors sa plus importante déficience électronique vers 70° ce qui traduit une acidité forte et renforce l'estimation de l'énergie de déprotonation à cet angle.

Le déplacement chimique dans ce cas est égal à 28.27 ppm . Au delà de 70° et en augmentant la distance Si-Al on observe sur la **Figure18** une légère croissance du déplacement chimique, à partir de $\alpha = 110^\circ$ jusqu'à $\alpha = 180^\circ$, la corrélation tend vers une droite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Brönsted, J. N. *Chem. Rev.* 5, 231-338. (1928).
- [2] Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 1112-1154, (1921).
- [3] Hall, N. F.; Conant, J. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3047-3061, (1927).
- [4] Gillespie, R. J. *Acc. Chem. Res.*, 1, 202, (1968).
- [5] Gillespie, R. J.; Peel, T. E.; Robinson, E. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5083-5087, (1971).
- [6] Gillespie, R. J.; Peel, T. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5173-5178, (1973).
- [7] Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2666-2673, (1928).
- [8] Hammett, L. P.; Deyrup, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2721-2739, (1932).
- [9] Olah, G. A.; Prakash, G. K. S., Sommer, J. *Superacids*, J. Wiley and Sons, New York, (1985).
- [10] Touiti, D.; Jost, R.; Sommer, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1793-1797, (1986).
- [11] Gold, V.; Laali, K.; Morris, K.P.; Zdunek, L.Z. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* 1985, 865-870.
- [12] Brunel, D.; Germain, A.; Commeyras, A. *Nouv. J. Chim.*, 2, 275-283, (1978).
- [13] Kuhn-Velten, J.; Bodenbinder, M.; Brochler, R.; Hagele, G.; Aubke, F. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.*, 80, 1265-1277, (2002).
- [14] Culmann, J. C.; Fauconnet, M.; Jost, R.; Sommer, J. *New J. Chem.*, 23, 863-867, (1999).
- [15] Mootz, D; Bartmann, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 391, (1988).
- [16] Jost, R.; Sommer, J. *Rev. Chem. Intermediates*, 9, 171-199, (1988).

- [17] Norris, J. F.; Saunders, W. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 23, R85, (1901).
- [18] Kehrmann, F.; Wentzel, F. *Chem. Ber.*, 34, 3815, (1901).
- [19] Baeyer, A.; Villiger, V. *Chem. Ber.*, 34, 1189, (1901)
- [20] Olah, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 173-212, (1973).
- [21] Olah, G. A.; Schleyer, P. v. R. *Carbonium Ions*, Wiley Interscience, (1968-1976).
- [22] George A. Olah *J. Org. Chem.*, Vol. 66, No. 18, (2001).
- [23] Olah, G. A.; Lukas, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2227-2228, (1967).
- [24] Hogeveen, H.; Bickel, A. F. *Chem. Commun.*, 635-637, (1967).
- [25] J.A.Martens, W.Souverijns, P.Jaccobs. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J. M. Lehn (Ed), Pergamon Press (1996).
- [26] Cronstedt, A. F. *Akad. Handl. Stockholm*, , 18, 120, (1756).
- [27] Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework types, 5th revised Edition*, Elsevier, (2001).
- [28] Véronique BERNARDET, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 12 décembre (2005).
- [29] Loewenstein, W. *Am. Mineral*, 39, 92, (1954)
- [30] Smart, L. Zeolites and related structures. In *Solid State Chemistry: An Introduction*, Moore, E. Ed.; Chapman and Hall: London, 238, (1995).
- [31] Stéphane WALSPURGER ; thèse de doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg, (2006).
- [32] J.A. Lercher, A. Jentys, in: J.A. Schwarz, C.I. Contescu, K. Putyera (Eds.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, Inc., New York, (2004).

- [33] Barthomeuf, D. *Mater. Chem. Phys.*, 17, 49-71, (1987).
- [34] Rabo JA, Gajda GJ *Catal Rev Sci Eng.*, 31, 385, (1989) (1990).
- [35] Farneth WE, Gorte RJ *Chem Rev.*, 95, 615, (1995).
- [36] Guisnet M, Imelik B, Naccache C, Coudurier G, Ben Taarit Y, Vedrine, *Catalysis by Acids and Bases. Proc 26627*, (1984).
- [37] Eichler U, Braendle M, Sauer J., *J. Phy, Chem B.*, 101, 10035, (1997).
- [38] Neurock, M., -Perspective on the first principal elucidation and the design of active sites, *Journal of the catalysis*, 73-88, (2003).
- [39] Curtiss, L. A & Gordon ,M. S, *Computational Materials Chemistry Methods and application*, Kluwer Academic Publisher, Boston, London, (2004).
- [40] Neurock, M., Perspectives on the first principles and the design of active sites, *Journal of Catalysis*, 216, (2003).
- [41] VanSanten, R. A., Quantum chemistry of zeolite acidity. *Catalysis Today*, 38, 377-390, (1997).
- [42] M.Brandle and J.Sauer, *J.Am.Chem.Soc.*, 120, 1556, (1998).
- [43] T.Buco; L.Benco; Th. Demuth & J. Hafner; *J. Chem. Phys.*, 7295, (2002).
- [44] Jumras Limtrakul ; Tanin Nanok ; *Chem. Phys. Lett.* 161. (2001).



Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

CHAPITRE II

CRAQUAGE DES PETITS

ALCANES



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

PARTIE A

CARBOMONOCATIONS

II.A.1. Conversion des hydrocarbures

Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures. Son énorme importance pour les pays industriels devient évidente de l'impact du prix de pétrole sur l'environnement économique. Dans les raffineries modernes le pétrole brut est converti en variétés de produits pour satisfaire les besoins dans l'industrie et le transport.

Le craquage des hydrocarbures est d'une importance primordiale pour produire des essences, de ce fait, il existe trois mécanisme de craquage des hydrocarbures : le craquage thermique, le craquage catalytique et l'hydrocraquage. Chaque processus a ces propres caractéristiques concernant les conditions opératoires et la composition des produits.

- Dans le craquage thermique, une haute température (typiquement dans le rang de 450°C à 750°C) et une pression (vers 70 atmosphères) sont utilisées pour rompre les hydrocarbures à longue chaîne en hydrocarbures plus petits.
- Dans le craquage catalytique, un catalyseur est utilisé pour fragmenter les hydrocarbures en petites molécule
- Alors que dans l'hydrocraquage, la fragmentation des hydrocarbures se fait par l'addition d'hydrogène et en présence d'un catalyseur.

II.A.2. L'activation des alcanes

L'activation des liaisons C-H et C-C des hydrocarbures saturés par les systèmes superacides ou les acides solides comme les zéolithes engendrent les réactions de craquage, d'isomérisation ou d'alkylation, si importantes dans l'industrie pétrochimique [1,2].

L'échange de proton entre l'acide et les hydrocarbures insaturés est souvent considéré comme le processus élémentaire commun dans toutes ces réactions, l'intermédiaire



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

responsable de l'échange est un ion carbénium classique (trivalent) en équilibre avec l'oléfine correspondante du fait d'une protonation/déprotonation rapide [3].

Par contre, dans le cas des alcanes où le passage par une oléfine est proscrit, seul un ion carbonium permet d'expliquer l'échange observé [4].

Plusieurs études [5,6] ont discuté les étapes de la conversion des alcanes qui sont basées essentiellement sur l'ion carbénium, de plus, l'activation des alcanes protonés par les sites acide de Brønsted dans les zeolithes, est fréquemment proposée comme source des premiers ions carbonium [7,8].

II.A.3. Le craquage protolytique

En 1984 Haag et Dessau [5] ont suggéré un mécanisme pour la conversion monomoléculaire des alcanes qui a été basé sur la chimie des superacides d'Olah [9]. A haute température (autour de 500°C) les zéolithes sont capables de protoner des alcanes en formant des ions *carbonium* pentacoordinés hautement instable (**Figure1 (a)**). L'ion *carbonium* se transforme rapidement en ion carbénium et un alcane (Craquage protolytique, **Figure1 (b)**) ou vers la formation d'un ion carbénium et une molécule d'hydrogène (déshydrogénation protolytique, **Figure1 (c)**).

L'énergie d'activation des alcanes est approximativement 200 KJ.mol⁻¹ indépendamment de la structure de la zéolithe et de la taille de l'alcane [10].

Du à la haute énergie d'activation, le craquage protolytique est favorisé à de hautes températures. En revanche, le craquage protolytique est cinétiquement dominant aux basses conversions [5], tandis que la β -scission domine à des hautes conversions. Par conséquent, la protonation a été suggérée comme étape initiale de craquage protolytique industriel [11].

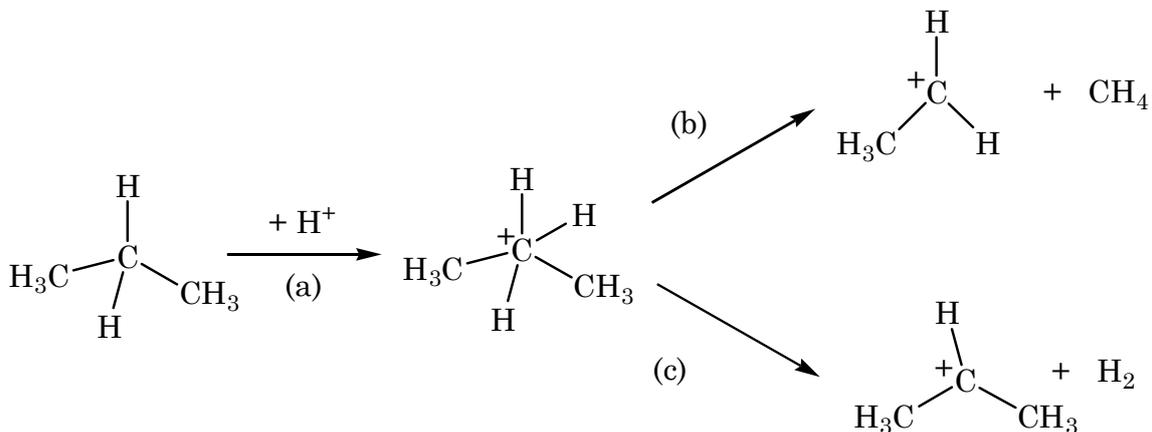


Figure1 : L'activation protolytique de propane : (a) Formation de l'ion carbonium par protonation d'un alcane ; (b) Craquage protolytique, (c) Déshydrogénation protolytique

II.A.4. Isomérisation (Réarrangement de squelette)

Notre étude sur l'isomérisation est justifiée par l'importance de ce procédé notamment pour augmenter l'indice d'octane des essences, car l'indice d'octane des hydrocarbures ramifiés ou cycliques dépasse significativement celui des alcanes linéaires (**Tableau 1**).

Tableau 1 : L'indice d'octane des hydrocarbures C5 et C6 [12].

Hydrocarbure	RON-0 ^a	MON-0 ^b
n-Pentane	62	61
Isopentane	93	90
Cyclopentane	102	85
n-Héxane	31	30
2-Méthylpentane	74	75
3-Méthylpentane	75	76
2,2-Diméthylbutane	94	95
2,3-Diméthylbutane	105	104
Cyclohexane	84	77
Méthylcyclopentane	96	85
Benzène	>100	>100

RON-0^a : nombre d'octane recherché, MON-0^b : nombre d'octane du moteur.

Deux types de réactions d'isomérisation peuvent exister :

- **Type A** : isomérisation qui se produit *via* un transfert d'hydrure ou d'alkyl (**Figure2**). Grace à son énergie d'activation faible cette réaction est relativement rapide.
- **Type B** : dans ce cas l'isomérisation se produit par une modification dans le squelette de l'alcane (isomérisation de squelette). Cette dernière se produit *via* un état de transition sous forme d'un cyclopropane protoné. La formation de cet état de transition nécessite une grande énergie d'activation, par conséquent l'isomérisation de Type B est toujours plus lente que l'isomérisation de Type A [13].

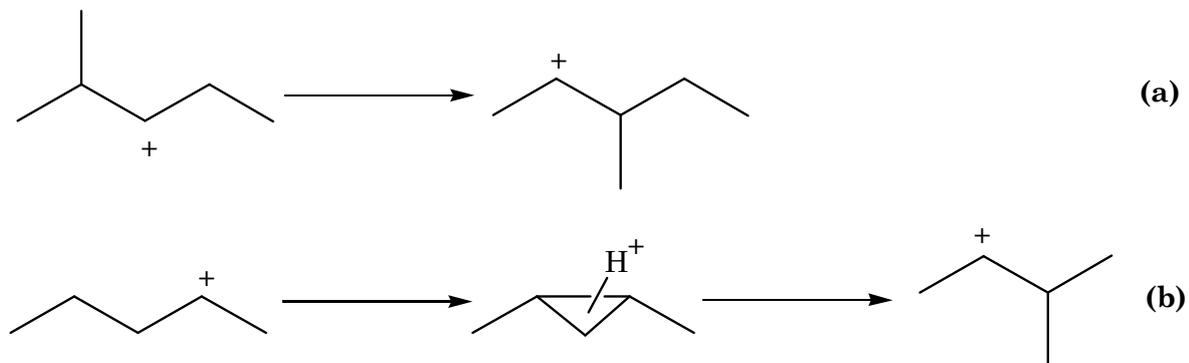
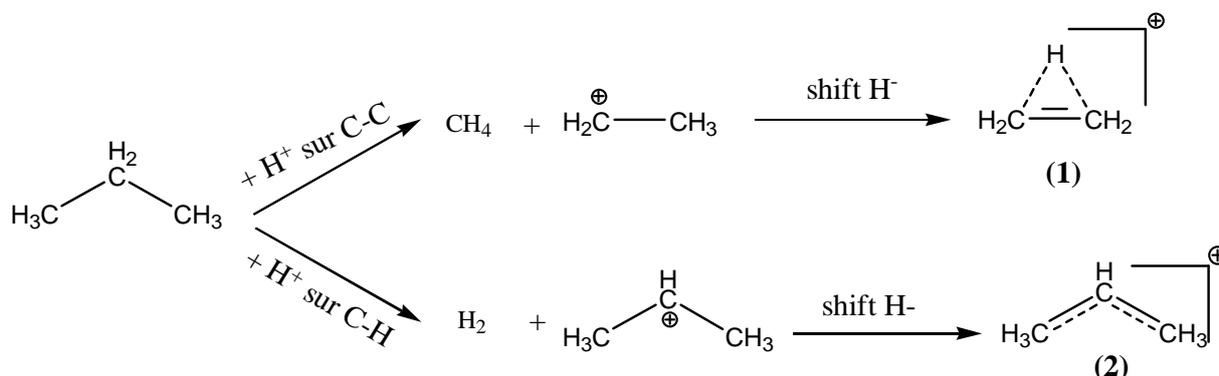


Figure2 : mécanisme d'isomérisation: (a) isomérisation de type A: shift d'hydrure ou de groupe alkyle (b) isomérisation de type B: isomérisation *via* un cyclopropane protoné.

II.A.4.1 L'isomérisation des petits alcanes linéaires (n-C3, n-C4 et n-C5)

L'approche théorique portée sur l'étude de l'isomérisation des petits alcanes linéaires (n-C3, n-C4 et n-C5) se concentre sur des intermédiaires réactionnels obtenus via un shift d'hydrure ou d'alkyle (type A) réalisée sur des ions carbénium. Ces derniers sont obtenus à partir d'une activation protolytique ou d'une abstraction d'un hydrure effectuées sur les alcanes précités. En effet, l'optimisation de géométrie suivie d'un calcul de fréquence de ces intermédiaires (carbomonocations) au niveau b3lyp/cc-pvdz mène à leur localisation sur la surface d'énergie potentielle. De plus, la reconnaissance de leurs paramètres géométriques fait l'appui de l'interprétation des résultats notamment la position de l'hydrure ou de l'alkyle.

a. L'isomérisation de n-C3



Les deux ions carbénium ne permettent que le shift d'hydrure, par conséquent on obtient pour l'ion C₂H₅⁺ (Et=-78,86) une structure d'éthylène pontée par un atome d'hydrogène bicoordiné symétriquement. Cet hydrogène est d'une occupation (0,59). L'ion est un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

Les calculs montrent que l'ion C₃H₇⁺ (Et=-118,21) ne permet pas une isomérisation par shift d'hydrure, la seule conversion est la nouvelle répartition de charge indiquant l'apparition des deux liaisons C-C quasiment double.

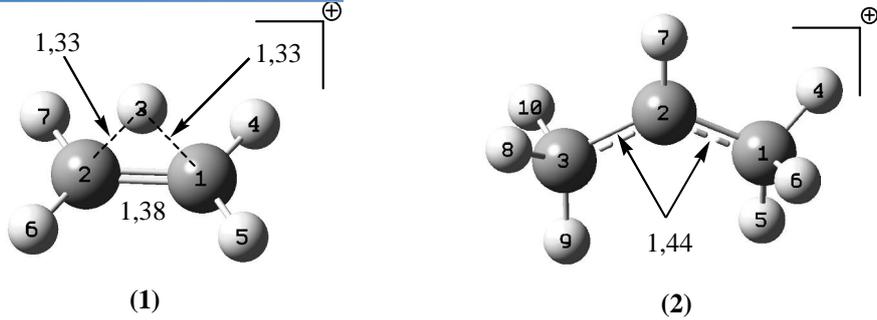


Figure3 : les deux intermédiaires issus de l'isomérisation de n-C3

b. L'isomérisation de n-C4

L'isomérisation de n-C4 donne quatre intermédiaires qui sont caractérisés comme des minima. Le schéma suivant montre l'obtention des quatre structures.

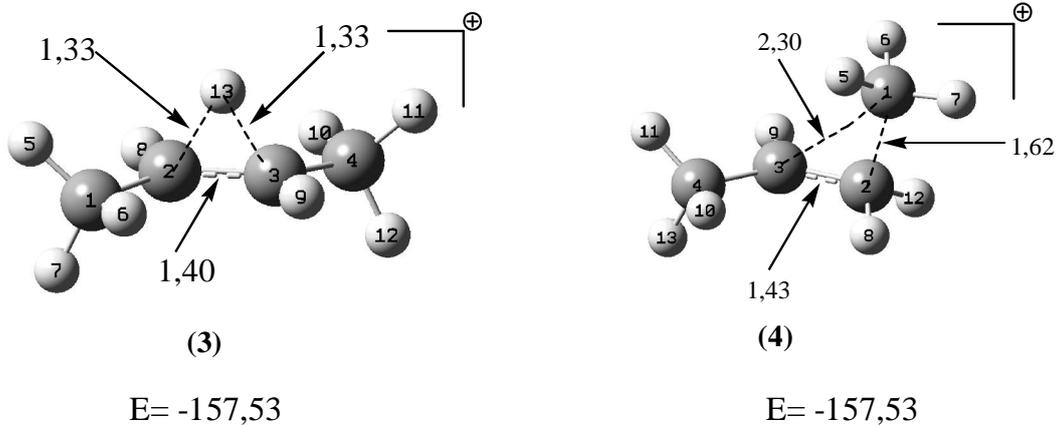
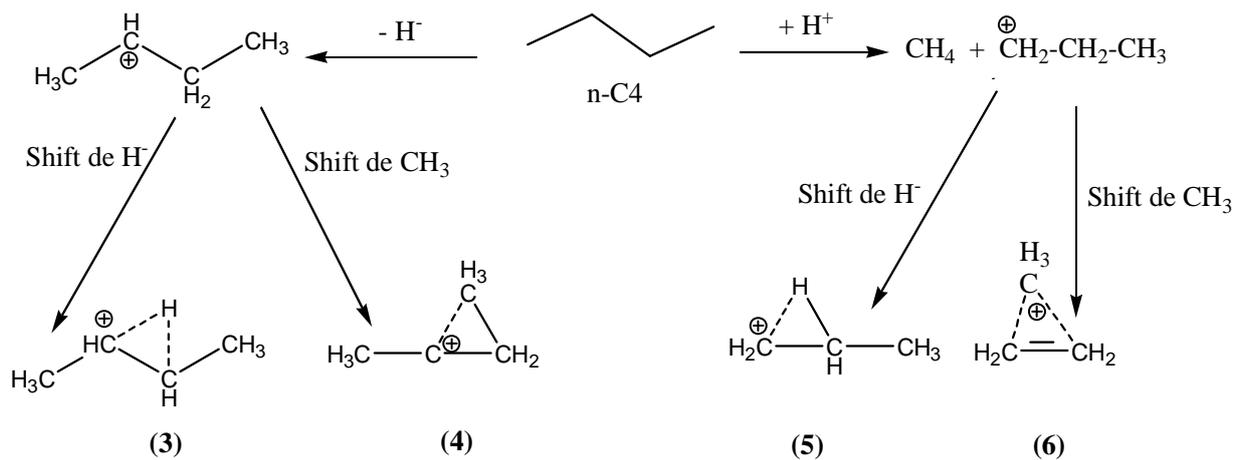


Figure4 : structure des deux isomère C₄H₉⁺

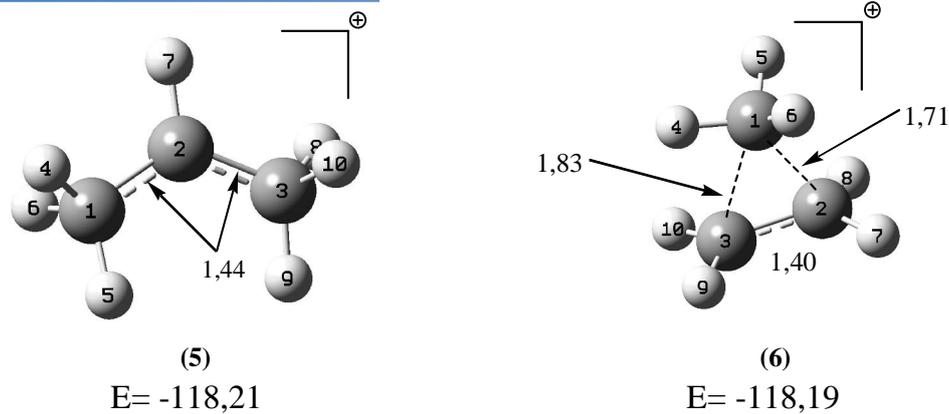
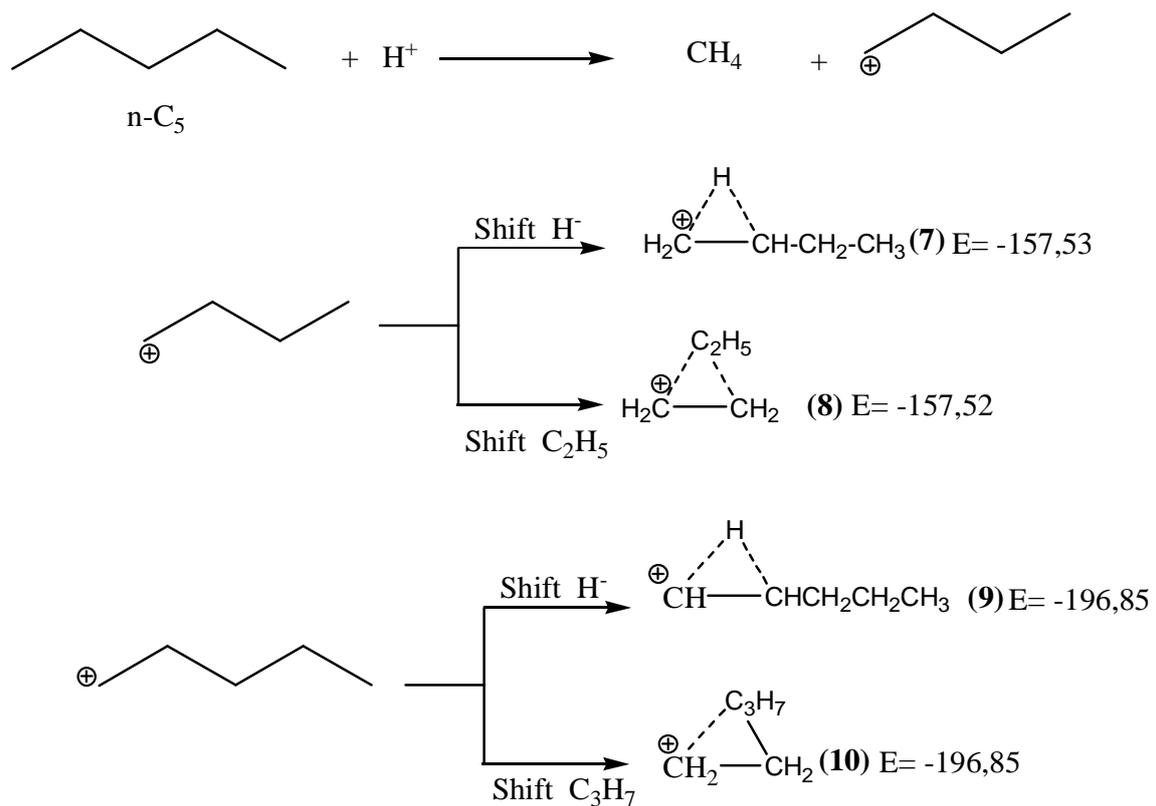
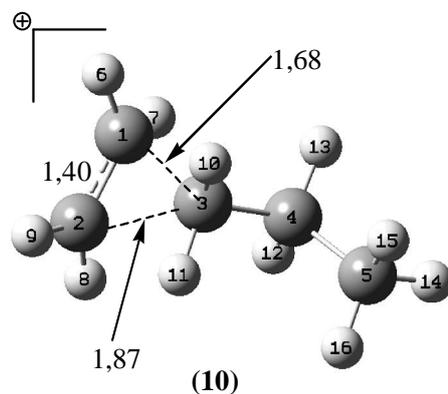
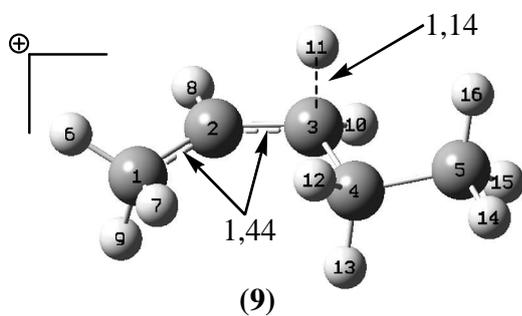
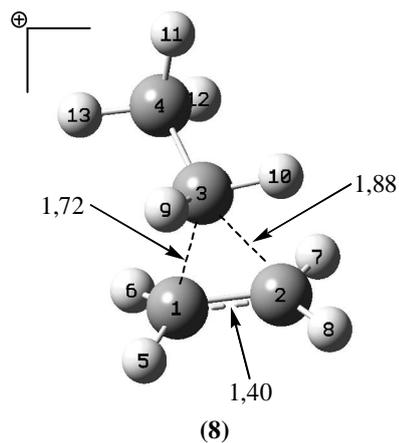
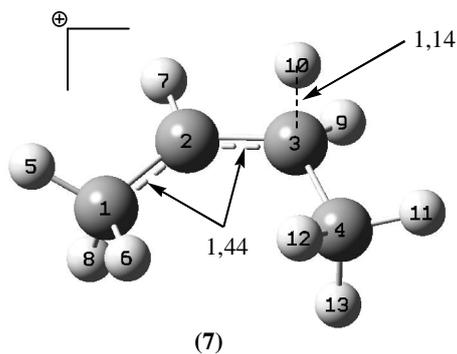
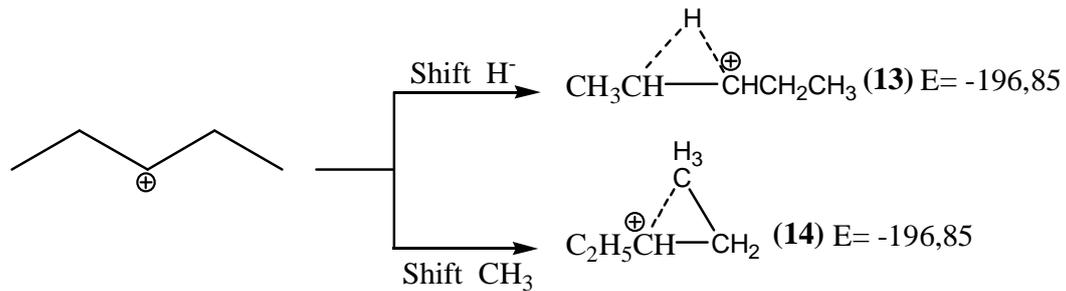
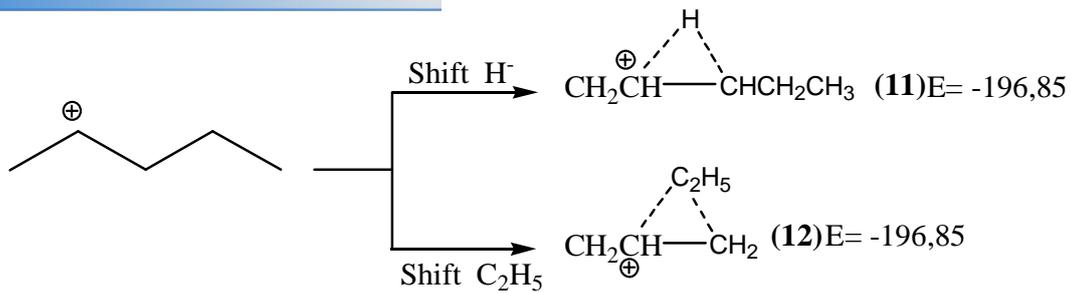


Figure5 : structure des deux isomère $C_3H_7^+$

c. Isomérisation de n-C5

Le schéma représentatif suivant donne le chemin suivi pour réaliser l'isomérisation de n-C5.





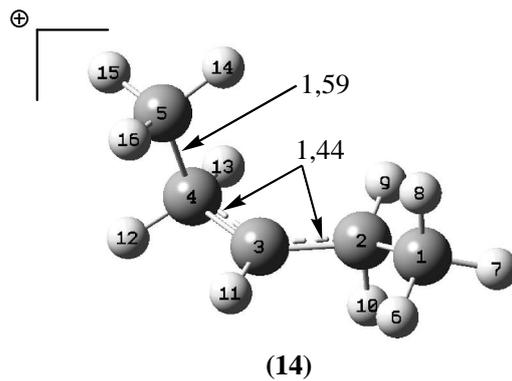
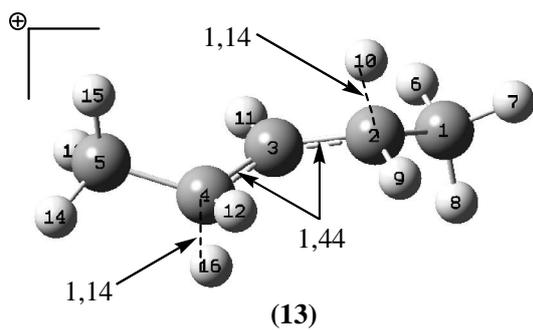
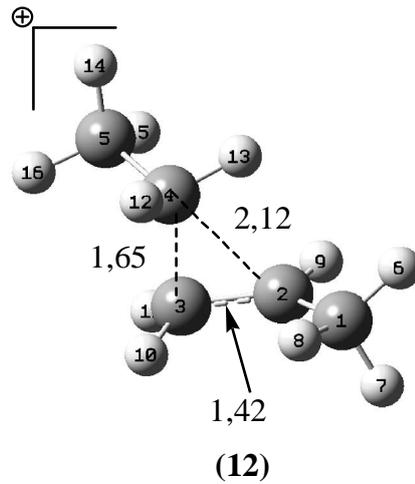
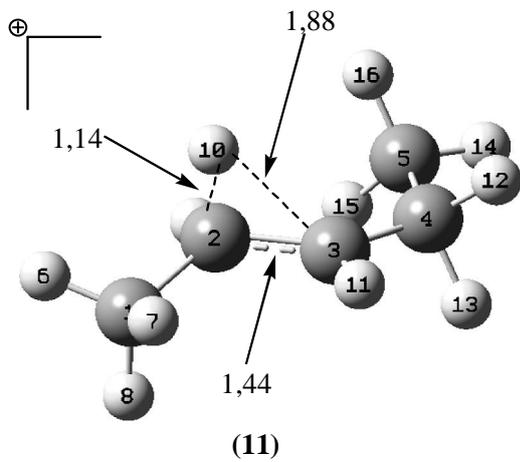


Figure6 : les principales structures intermédiaires dans l'isomérisation de n-C5

II.A.6. Principales réactions basées sur le passage par l'ion carbénium

Les intermédiaires de la conversion des alcanes par catalyse acide sont généralement décrits comme des ions carbénium. Cependant, *Kazanski et al* [22-23] ont montré dans leurs études théoriques qu'une description d'un groupement alkoxy est plus appropriée.

La **Figure4** montre le diagramme énergétique de la protonation de l'isobutène. Initialement un complexe- π est formé dans le chemin réactionnel, ce complexe ne demande pas une activation [22]. L'étape de la protonation a une énergie d'activation intrinsèque de 22,7 kcal.mol⁻¹ et se produit *via* formation d'un ion carbénium comme état de transition pour former un groupement tertio-butoxy sur la surface zéolithique. En accord avec les résultats de Kazanski [22,23], d'autres recherches ont montré que les ions carbénium qui sont stériquement favorisés sont les plus stables dans la zéolithe.

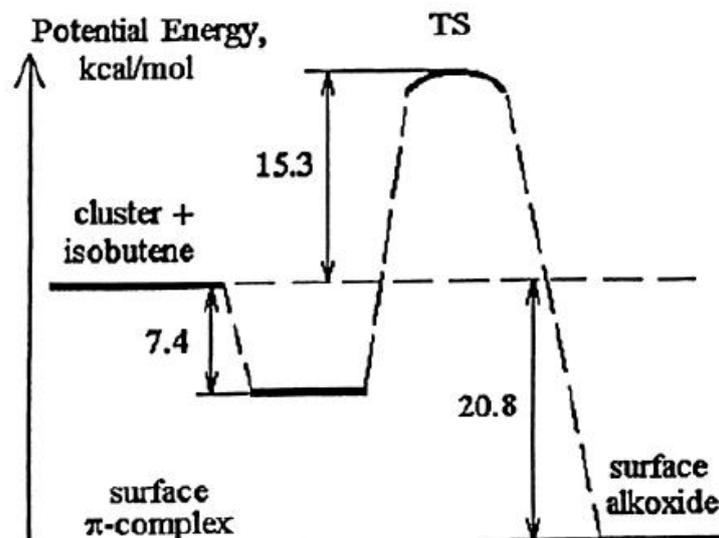


Figure7 : Protonation de l'isobutène sur un site acide de Bronsted [22]

II.A.7. Le Craquage catalytique

Le (FCC) craquage catalytique en lit fluide est l'un des procédés les plus importants de la catalyse hétérogène dans le monde. C'est une partie essentielle dans chaque raffinerie qui convertit le naphta et les résidus légers pour produire des carburants. Du point de vue mécanisme, le cleavage de la liaison C-C a été largement accepté comme étape clé dans le processus de craquage [24]. Il résulte de cette étape la formation d'un alcène et un ion carbénium qui reste adsorbé sur le catalyseur.

Si l'ion carbénium est de taille suffisante, de multiples étapes de β -scission peuvent se produire, de sorte que la chaîne de coupure se propage *via* transfert d'hydrure. La zéolithe HY a été introduite comme catalyseur dans le procédé de FCC depuis 1960 avec de grands impacts économiques dans le raffinage [25]. Plusieurs modifications comme la déalumination et l'incorporation des cations des éléments alcalins terreux ont été introduit pour augmenter la stabilité thermique de la zéolithe. Celle-ci peut supporter une température de 500°C dans le réacteur et 750°C dans l'unité de régénération [26].

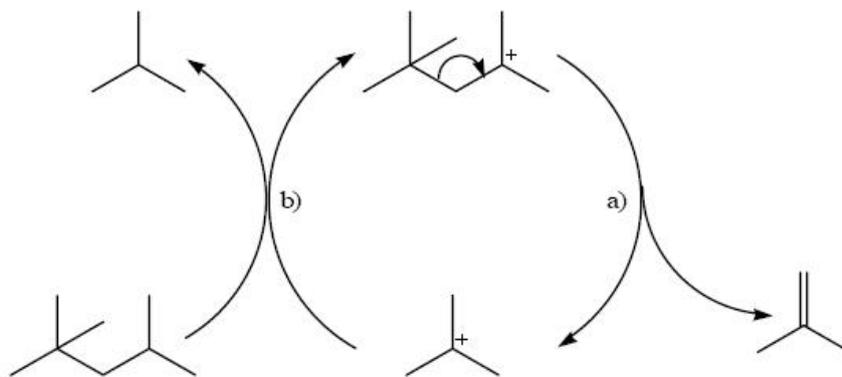


Figure8: (a) Mécanisme de craquage catalytique par β -scission et (b) transfert d'hydrure [25].

II.A.8. Approche moléculaire dans l'étude de craquage

II.A.8.1. Les ions non-classiques

En 1930, Pauling croyait encore que le diborane avait une structure comme celle de l'éthane. C'était Lipscomb, l'étudiant de Pauling (Prix Nobel, 1976) qui en 1950 a introduit le concept de la liaison de deux électrons trois centres atomiques (2e-3c) dans la chimie du Bohr, et a expliqué la structure pontée de diborane.

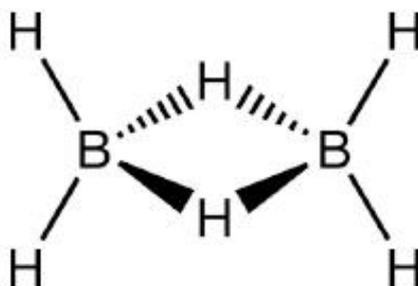


Figure9 : structure du diborane

Les carbocations non classiques (ou ions carbonium employés par la terminologie d'Olah) [27] sont des cations dans lesquels il ya délocalisation des électrons . Ils sont distingués des ions carbénium classique par la définition suivante [28] : Les ions Carbénium (ou ions classiques) peuvent être représentés par une structure de Lewis simple, qui ne comporte que deux électrons et deux centres atomique (2e-2c), alors que les ions carbonium ne peuvent pas être représentés d'une façon adéquate par une simple structure de Lewis. De tels cations contiennent un, ou plusieurs carbones ou hydrogènes pontés en joignant deux électrons entre deux centres atomiques déficients. Les atomes pontés ont un nombre de coordination plus élevé que l'usuel, typiquement cinq ou plus pour le carbone et deux ou plus pour l'hydrogène. Ces ions comportent deux électrons répartis entre trois centres atomiques (2e-3c).

II.A.8.2 Application à l'activation des petits alcanes

Le transfert de proton d'un site acide de Brønsted vers une molécule adsorbée est une étape importante dans la catalyse par des zéolithes acides. Ce processus n'est cependant pas complètement compris au niveau atomique. En particulier, les intermédiaires protonés ne sont pas encore bien caractérisés. Dans le cas du craquage des alcanes, on se pose la question de savoir : est-ce que le transfert de proton mène à un intermédiaire π -ion carbonium stable ou à un état de transition de courte durée de vie ?

Les techniques spectroscopiques par exemples trouvent une grande difficulté pour répondre clairement à la question mais cette dernière peut être abordée par les calculs théoriques afin d'élucider la structure des intermédiaires et de les caractériser comme minima ou maxima (états de transitions).

Généralement, l'investigation théorique des réactions de craquage se repose essentiellement sur le choix des clusters zéolithiques modèles qui entre en interaction avec l'alcane considéré. Par suite, les approches théoriques telles que la base de calcul, la corrélation électronique et l'influence du champ électrostatique entourant le site actif jouent un rôle déterminant dans la qualité des résultats par conséquent, de la facilité ou de la difficulté de leur interprétation.

On va s'attacher dans cette partie à étudier la protonation des petits alcanes en liberté de toutes contraintes géométrique ou électrostatique, ce qui nous permettra d'estimer les structures des points stationnaires (minima et maxima). Ces dernières seront contrôlées que par le niveau de calcul utilisé.

II.A.8.3. Etude de l'activation de la liaison C-C dans l'éthane

Le craquage protolytique de l'éthane a été étudié par S. A. Zygmunt et al [29] en appliquant les techniques de chimie quantique à un cluster model représentant une zéolithe qui comporte un site acide de Brønsted. Le cluster en question est élaboré est formé de cinq tétraèdres (Si,Al) notés (5T). Afin de chercher le point stationnaire le long d'un chemin réactionnel possible pour le craquage de l'éthane, les calculs ont été effectués au niveau HF/6-31G(d).

La molécule d'éthane forme un complexe par une faible interaction avec le site acide de Brønsted : plus la molécule d'éthane s'approche plus le proton se détache de la zéolithe en provoquant la génération du premier système (**Figure10a**) qui passe par un état de transition de transfert de proton (**Figure10b**), et par conséquent la formation d'un complexe de paire d'ions. Après cette étape, la liaison C-C est finalement rompue via cet état de transition en produisant une molécule CH₄ faiblement adsorbé sur la zéolithe (**Figure10c**) et le proton acide est remplacé par un cation méthyle. Au niveau HF/6-31G(d), la barrière d'activation pour le transfert de proton est 74.6 kcal/mol.

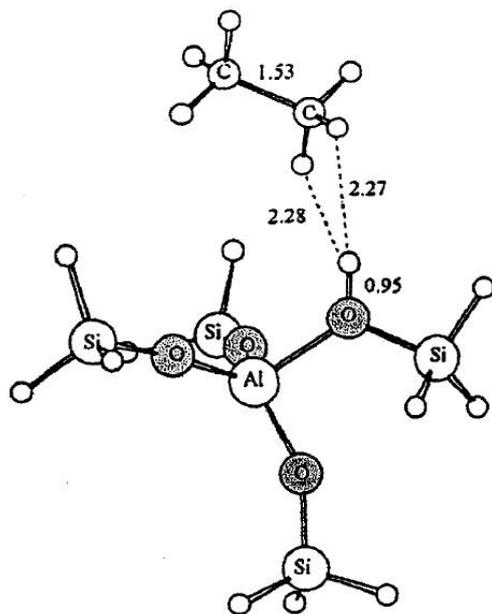


Figure10a : Complexe stabilisant

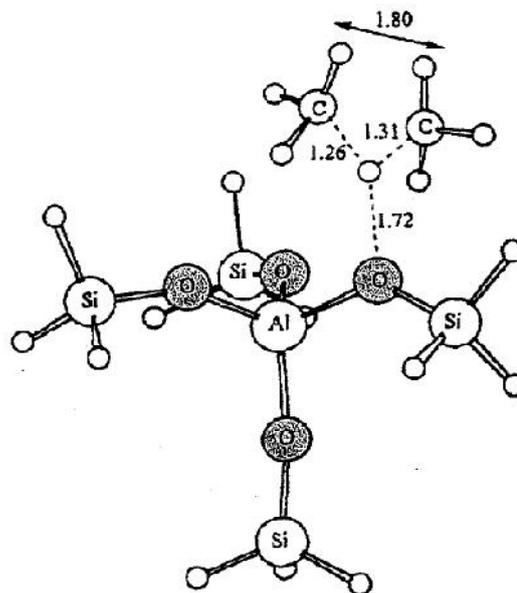
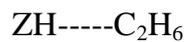


Figure10b : Etat de transition de

transfert de proton

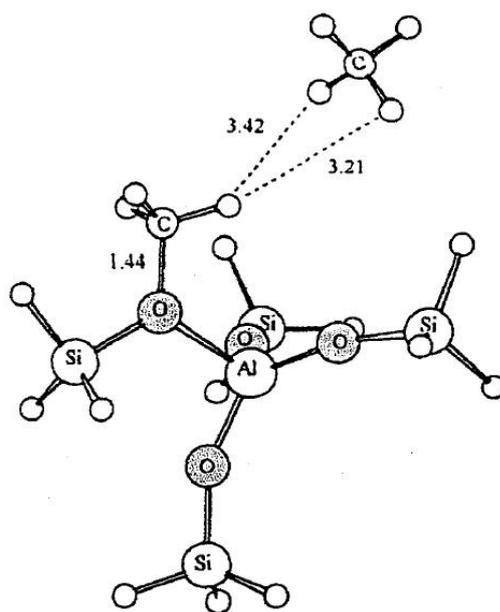


Figure10c : Le produit de craquage de C₂H₆ sous forme d'un complexe Z-CH₃---

CH₄ [29]

Nous avons également étudié le craquage protolytique de la liaison C-C de l'éthane au niveau B3Lyp/6-31G(d) mais en absence de toutes contraintes géométriques ou de symétrie, c'est à dire hors de la cage zéolithique. Le complexe obtenu est un ion non classique ponté et caractérisé par un hydrogène bicoordiné situé à mis-distance (1.24 Å) entre deux carbones pentacoordinés (**Figure11**). Les deux électrons de la liaison C-C sont donc partagés sur trois centres atomiques en provoquant la π -délocalisation en (2e-3c) dans le méthane protoné.

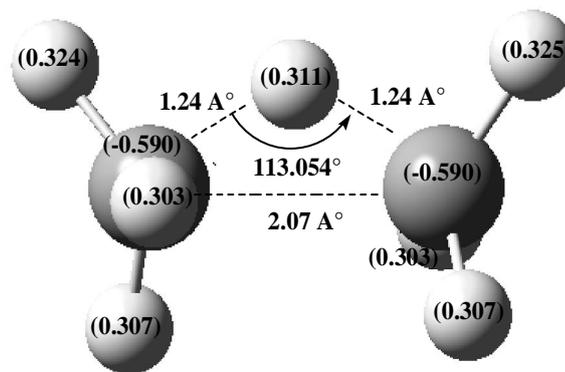


Figure11: L'ion ponté de l'éthane protoné

L'optimisation de géométrie a permis de montrer que le complexe ainsi défini est une structure stable (nombre de fréquence imaginaire=0) de symétrie C1. D'après le concept d'Olah [30], le caractère non-classique des carbocations dépend du taux de la π -participation dans le système carbocationique. La π -délocalisation dans la **Figure11** donne un ion quasiment symétrique, ce qui traduit sa position limite sur le spectre des carbocations (**figure12**).

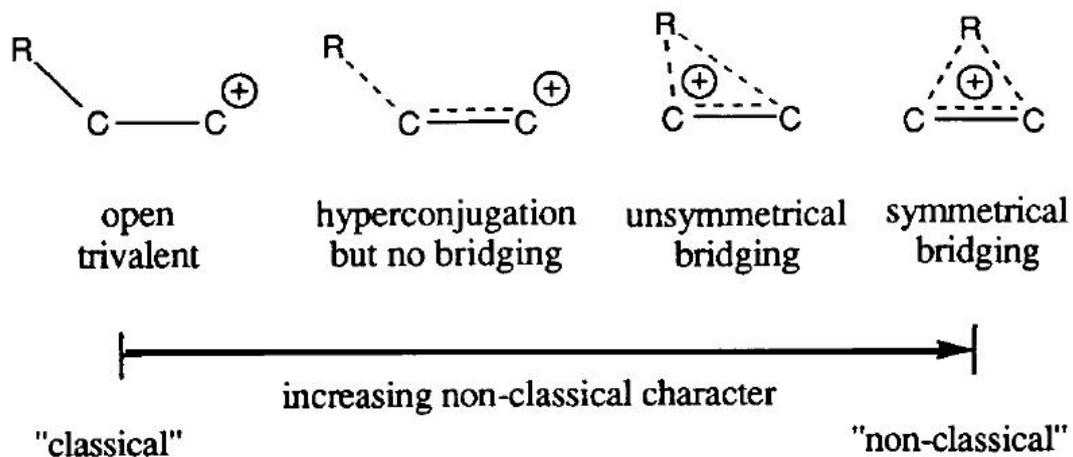


Figure12: Cas limites représentant les situations extrêmes dans un carbocation [30]

D'autre part, les ions carbénium et carbonium, classés respectivement ions classiques et non-classiques, peuvent être identifiés selon un index développé par Schleyer et coll [31], basé sur la différence totale du déplacement chimique du spectre RMN ^{13}C entre le carbocation et son hydrocarbure neutre correspondant. Dans les carbocations trivalents classiques la différence de déplacement chimique est supérieure ou égale à 350 ppm alors que dans les carbocations non-classiques serait inférieur à 100 ppm. Pour cette étude les deux concepts ont été utilisés :

- ❖ Le premier en calculant la différence des déplacements chimiques RMN ^{13}C par la méthode GIAO-DFT. Les déplacements chimiques RMN ^{13}C sont référencés au TMS.
- ❖ Le deuxième par l'analyse NBO en utilisant comme critère d'évaluation, du caractère non-classique, des carbocations le taux d'occupation de la liaison donneuse (responsable de la π -délocalisation).

Dans l'éthane protoné, le déplacement chimique RMN ^{13}C des deux carbones est égal à 137,517 ppm et celui des carbones de l'éthane neutre égal à 180,387 ppm.

La différence entre les deux résultats prouve le caractère non-classique des deux carbones de l'éthane protoné.

des cycloalcanes de (C3 à C5)

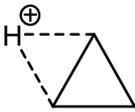
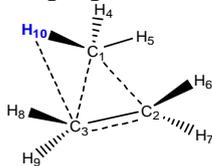
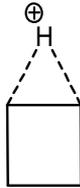
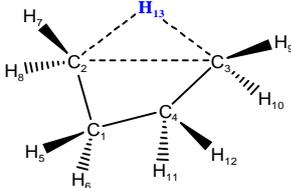
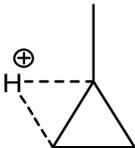
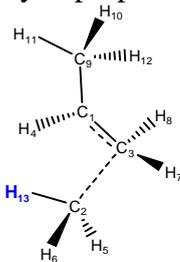
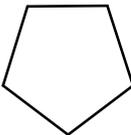
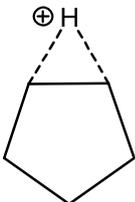
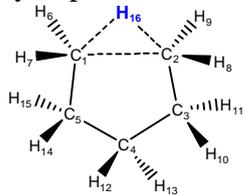
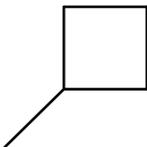
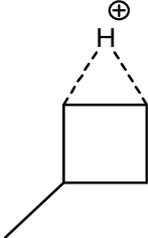
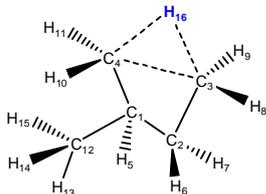
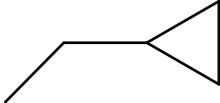
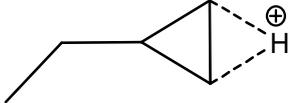
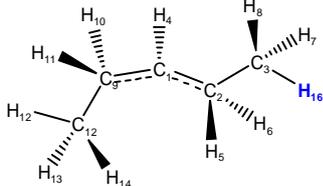
La conversion des hydrocarbures (isomérisation, alkylation et craquage) par la catalyse acide est d'une importance primordiale dans les procédés de raffinage du pétrole. Les mécanismes par lesquels ces réactions se produisent sont souvent initiés par un transfert de proton en provoquant la création de carbocations comme intermédiaires réactifs ou des espèces relativement stable.

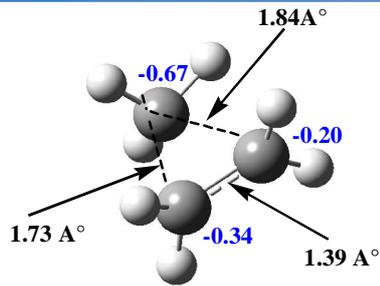
L'un des principaux objets visés dans l'étude des structures et des états énergétiques des ions carbonium générés est de corréler leurs propriétés avec l'activation électrophilique des alcanes, notamment dans les superacides et sur les surfaces zéolithiques [32,33]. L'intérêt particulier dans ce champ est de découvrir les structures possibles des éventuels intermédiaires obtenus par la protonation des cycloalcanes de (C3 à C5).

Pour mieux connaître les structures des ions carbonium, l'optimisation de géométries a été prise comme point de départ. De plus, l'analyse NBO (Natural Bond Orbital) a permis de fournir une description de la population électronique des ions carbonium et de la délocalisation stabilisante entre un donneur et un accepteur de la charge électronique dont le but est de révéler les structures de Lewis possibles [34].

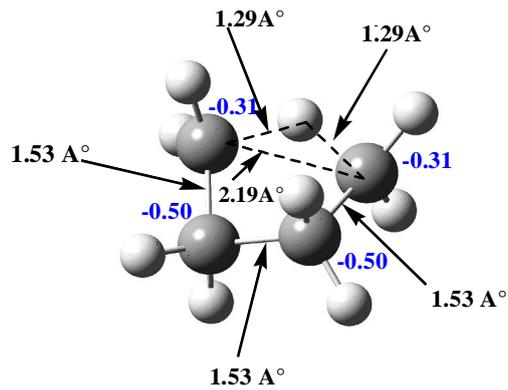
L'optimisation de géométrie des structures choisies, et l'analyse (NBO) ont été réalisés en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3LYP/6-31G(d).

es protonées (ions carbonium)

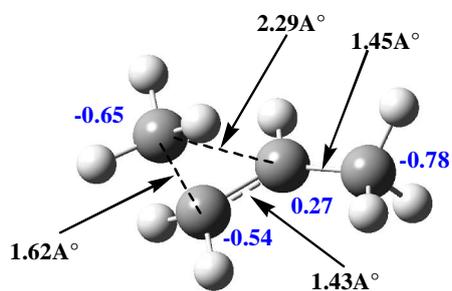
Structures de départ	+ H ⁺ sur C-C Puis Optimisation	Structures Obtenues après calculs
	$C_3H_7^+$ 	cycloproponium (A) 
	$C_4H_9^+$ 	Cyclobutonium (B) 
	$C_4H_9^+$ 	Methylcycloproponium (C) 
	$C_5H_{11}^+$ 	Cyclopentonium (D) 
	$C_5H_{11}^+$ 	Methylcyclobutonium (E) 
	$C_5H_{11}^+$ 	Ethylcycloproponium (F) 



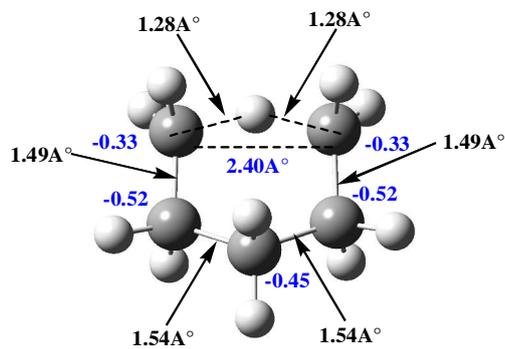
(A)



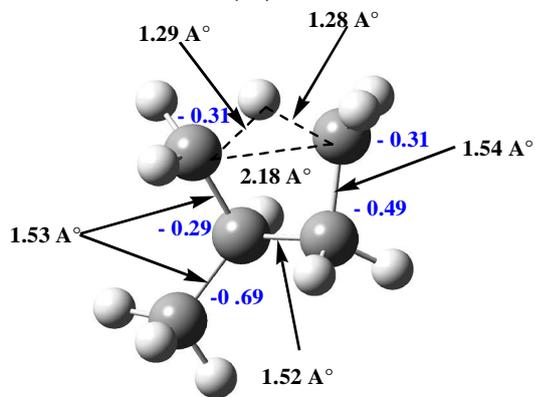
(B)



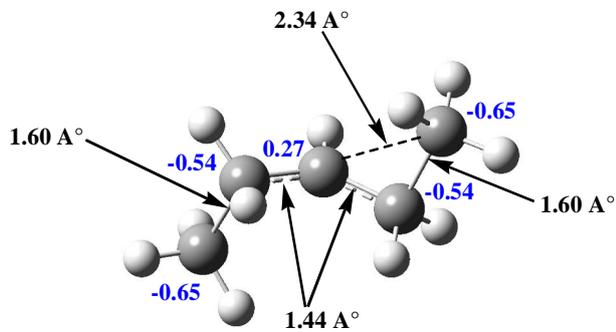
(C)



(D)



(E)



(F)

Figure13: Structures optimisées distribution des charges naturelles sur les différents atomes de carbones

nétrie

L'optimisation de géométrie des cycloalcanes protonés (ions carbonium) a fourni des informations sur l'évolution de leurs structures vers des systèmes électroniques plus stables. Chaque structure obtenue contient un carbone pentacoordiné et engendre une liaison de type deux électrons-trois centres atomiques (2e-3c). Le **tableau2** présente les différentes géométries de départ utilisées dans le processus d'optimisation.

On rappelle que tous les paramètres calculés sont pour des ions carbonium libres de toute contrainte de symétrie. La **Figure14** illustre les structures optimisées avec les principaux paramètres géométriques ainsi que les charges naturelles sur les atomes de carbones.

Le (**Tableau3**) rassemble les paramètres essentiels des différents ions monocationiques. Aucune fréquence négative n'a été obtenue pour les différents systèmes au niveau DFT/6-31G(d). De ce fait, toutes les structures obtenues sont des minima sur la surface d'énergie potentielle.

Tableau3: l'énergie totale (u.a), la plus faible fréquence (cm^{-1}), l'écart d'énergie Homo (e.v), le moment dipolaire (Deby) et la symétrie.

Structure	E_T	Fréquence	Moment dipolaire	Homo-Lumo	Symétrie
(A)	-118.195	102.58	0.568	0.239	Cs
(B)	-157.493	238.57	2.038	0.233	C1
(C)	-157.532	109.32	1.272	0.243	C1
(D)	-196.836	201.34	2.117	0.225	C1
(E)	-196.813	175.37	3.434	0.212	C1
(F)	-196.851	82.19	0.614	0.235	C1

La protonation de la liaison C-C ou C-H du cyclopropane conduit à la formation d'un système iso-structural : l'ion carbonium (A). Ce dernier manifeste l'interaction entre

une molécule d'éthylène comme système stable. dans la liaison (2e-3c) ne sont pas égales, ($C_1-H_{10} = 1.10 \text{ \AA}$ et $C_3-H_{10} = 1.94 \text{ \AA}$) ce qui montre une π -délocalisation asymétrique de la liaison C_1-C_3 .

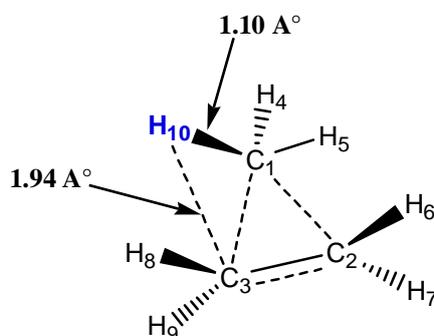


Figure14: représentation de l'ion cycloproponium

L'optimisation de l'ion $C_4H_9^+$ a permis de mettre en évidence deux structures isomères stables, la première à été obtenue par la protonation de la liaison C_2-C_3 d'un cyclobutane et a conduit à la formation d'un cyclobutonium (B). Cette structure révèle une géométrie pontée en torsion avec un angle dièdre $C_3-C_4-C_1-C_2$ égal à $34,09^\circ$. Le proton H_{13} serait situé à une distance de ($1,28 \text{ \AA}$) entre les deux carbones C_1 et C_3 , avec un angle $C_2-H_{13}-C_3$ égal à $116,22^\circ$.

Le deuxième isomère est le méthylcycloproponium, représenté par la structure (C). Il résulte de la protonation du méthylcyclopropane qui se effectue sur la liaison C_1-C_2 du cycle. Il résulte dans ce cas une ouverture du cycle et un éloignement de l'ion CH_3^+ qui interagit fortement avec une molécule de propène. La distance ion-molécule est alors égale à $1,62 \text{ \AA}$. Du point de vue énergétique, l'écart observé entre les deux isomères (B) et (C) est de 0.04 (u.a).

Nous observons que la protonation du cyclopentane par l'activation de la liaison C_1-C_2 évolue vers l'ion carbonium (D) comme structure optimale. La liaison C_1-C_2 devient plus longue (2.40 \AA), l'hydrogène H_{16} est ainsi placé à une distance de $1,28 \text{ \AA}$ des deux centres atomiques C_1 et C_2 . L'angle formé par les trois atomes $C_1-H_{16}-C_2$ égal à $138,63^\circ$.

Les deux autres isomères suscitent notre intérêt et sont les isomères de la structure (D). Il résulte de la protonation de la liaison C₃-C₄ du cycle dans le méthylcyclobutane. Sa géométrie optimale présente un ion carbonium ponté en torsion (méthylcyclobutonium).

La structure (F) est obtenue via la protonation de la liaison C₂-C₃ du cycle dans le méthylcyclopropane. La structure (F) présente une double interaction de l'ion CH₃⁺ à 1.60 Å avec un butène. D'après le tableau 2 cette structure apparaît être la plus stable au regard des deux autres isomères.

La liaison C-C protonée présente un étirement qui dépend du nombre de chaînons du cycle (1,73 Å dans (A), 2,19 Å dans (B) et 2,40 Å dans (D)). Par ailleurs, la charge naturelle qui label le proton ajouté a permis d'expliquer la π -délocalisation dans la liaison C-C.

La charge positive (0,35) qui marque l'hydrogène H₁₀ dans la structure (A) reflète une faible π -délocalisation comparée à celle dans les structures (B) et (D) qui révèlent l'existence d'un hydrogène bicoordonné. Cependant, dans (A) la charge est conservée pour la formation d'une molécule d'éthylène.

Tableau4: longueur de la liaison C-C protoné (Å) et la charge naturelle portée par les trois atoms: C, H et C

Structures	C-C	C	H	C
(A)	<u>1.73</u>	0.67	<u>0.35</u>	0.34
(B)	<u>2.19</u>	0.31	<u>0.26</u>	0.31
(C)	1.62	0.65	0.27	0.54
(D)	<u>2.40</u>	0.33	<u>0.23</u>	0.33
(E)	2.18	0.31	0.27	0.31
(F)	1.60	0.65	0.30	0.54

Dans les systèmes carbocationiques il existe toujours une variété de degrés de délocalisation de charge électronique. Cela peut impliquer la participation des groupements voisins comme les n-donneur et π -donneur ou les π -donneuses des liaisons C-C ou C-H. La théorie NBO (Natural Bond Orbitals) [35] concerne les paires d'électrons dans des orbitales localisées qui représentent des électrons liants et non-liants. Les liaisons et les paires d'électrons non-liants peuvent agir comme donneurs et les orbitales anti-liantes comme accepteurs. Dans une meilleure structure de Lewis ces orbitales peuvent interagir fortement, et ces interactions vont affaiblir ou renforcer les liaisons [36]. L'approche d'interaction donneur-accepteur est très utile pour l'analyse des petites déviations des structures de Lewis idéalisées [37].

II.A.10.1. L'ion cycloproponium $C_3H_7^+$

L'analyse NBO montre que l'interaction (donneur-accepteur) dominante serait entre la liaison C_1-C_3 (donneur) et l'orbitale vacante LP_1 de l'atome C_2 . Cette interaction donne une grande stabilisation (152,23 Kcal/mol). La π -délocalisation est largement distribuée de l'axe de la liaison C_1-C_3 vers la formation de la liaison C_1-H_{10} avec un taux d'occupation de (1,83).

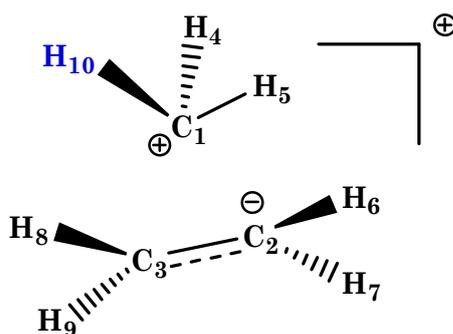


Figure15: Principale délocalisation de charge dans l'ion $C_3H_7^+$

Par ailleurs, l'analyse des trois structures (A), (C) et (F) montre que la distance de la liaison C-H est égale à (1,01 Å), et va la faire apparaître une différence notable dans le taux d'occupation de cette liaison qui va varier selon : (1,83 1,89 et 1,96)

peut être expliquée par la nature du groupement
on.

II.A.10.2. L'ion cyclobutonium $C_4H_9^+$

Dans la structure (B), l'ouverture de la liaison C_2-C_3 par partage de ses électrons entre C_2 , C_3 et H_{13} a permis l'apparition d'une nouvelle distribution de charge. L'occupation de C_2 , C_3 et H_{13} est 0.66, 0.66 et 0.73 respectivement. La délocalisation principale dans cette structure est le transfert de la charge qui existe initialement dans les orbitales LP des deux carbones C_2 et C_3 vers le proton H_{13} et par suite on obtient les deux structures B(1) et B(2) (Figure 17).

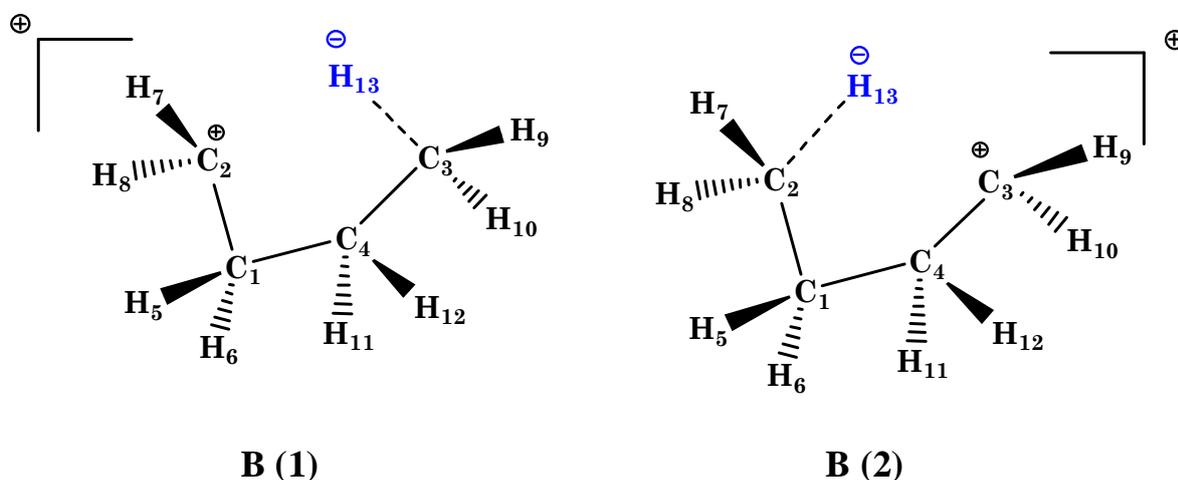


Figure 16: La délocalisation de charge dans la structure (B)

La structure (C) révèle une délocalisation de charge de la liaison C_2-C_3 ayant une occupation égale à 1.82 vers l'orbitale LP de C_1 , qui possède uniquement une occupation de 0.41. Cela a permis d'obtenir un complexe d'interaction entre l'ion carbénium CH_3^+ et une molécule de propène autant qu'un système plus stable (33.51 kcal/mol)

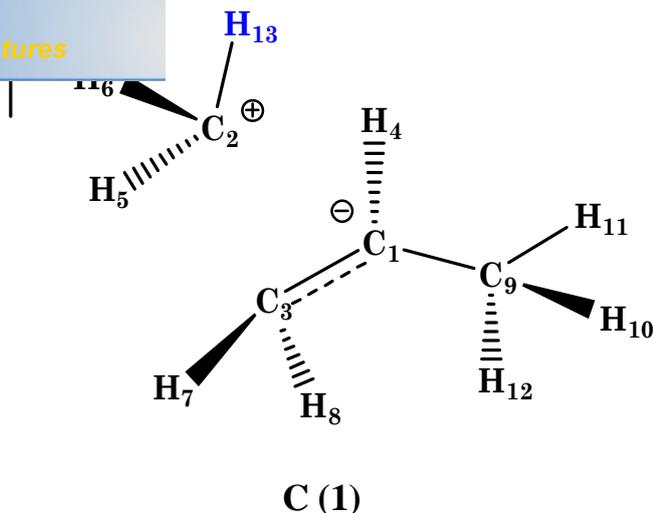


Figure17: Délocalisation stable dans la structure (C)

II.A.10.3. ~~La~~ **ion Cyclopentonium C₅H₁₁⁺**

Il ressort de l'analyse NBO de la structure (D) dans laquelle préfigure un atome d'hydrogène caractérisé par une occupation électronique de 0.77 et interagit avec les deux atomes C₁ et C₂ en formant une liaison (2e-3c) qui présente deux délocalisations principales : l'une attribuée au transfert de la charge électronique de l'orbitale LP (0.72) de C1 vers l'atome d'hydrogène H, et l'autre concerne l'orbitale LP (0,72) de C2. Ces délocalisations correspondent aux deux structures D(1) et D(2) respectivement.

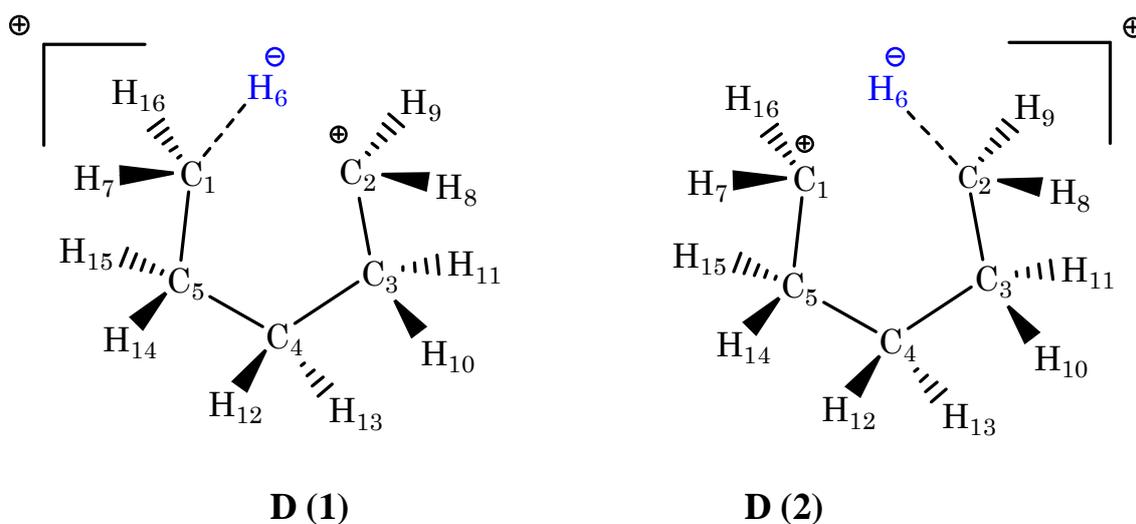


Figure18: Principale délocalisation de charge dans (D)

La π -délocalisation dans la structure (E) peut être expliquée par un transfert de charge qui s'effectue de l'orbitale LP de C₃ et LP de C₄ présentant les occupations (0,67) et (0,66) respectivement au niveau de l'hydrogène H₁₆.

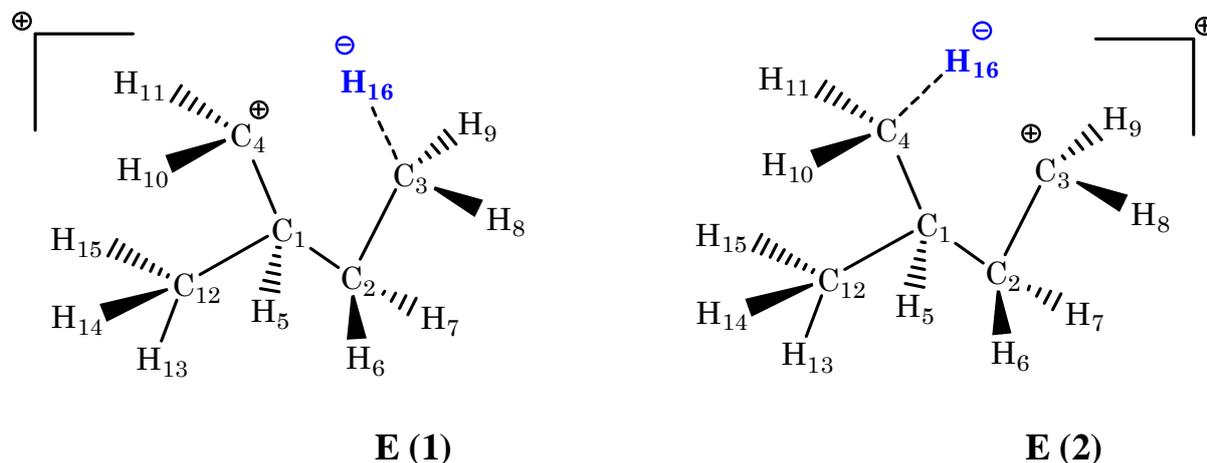


Figure19: Principale délocalisation de charge dans (E)

L'ion carbonium (F) est caractérisé par une délocalisation de charge qui se produit entre deux liaisons donneuses, C₂ C₃ et C₉ C₁₂, avec une occupation de 1,86 envers un centre atomique accepteur (l'orbitale LP de C₁ d'une occupation de 0,41).

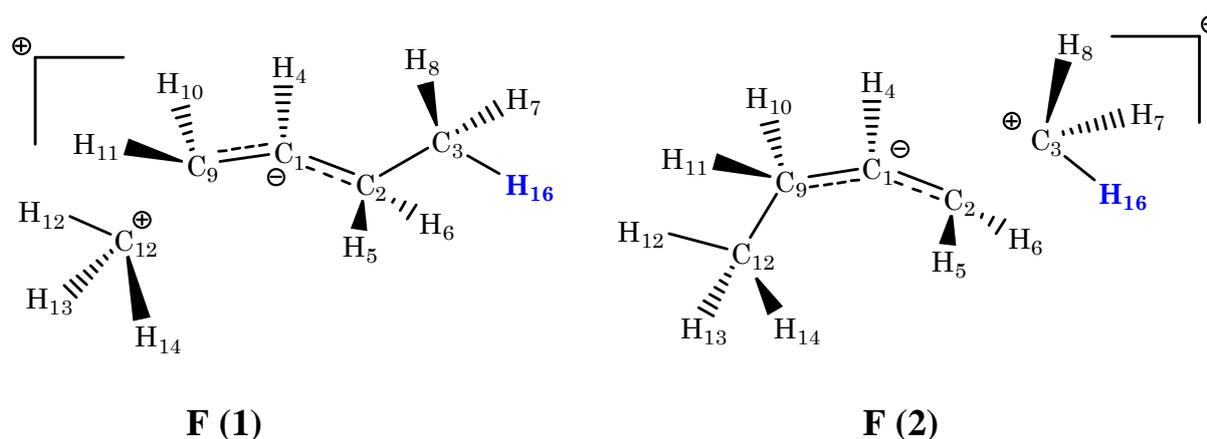


Figure20: Principale délocalisation de charge dans (F)

Energie en (kcal/mol*)

Structure	Donneur	Accepteur	Energie	Principale Délocalisation
(A)	C ₁ -C ₂	LP C ₃	152.23	A (1)
(B)	LP C ₂	LP H ₁₃	528.62	B (1)
	LP C ₃	LP H ₁₃	526.52	B (2)
(C)	C ₂ -C ₃	LP C ₁	33.51	C (1)
(D)	LP C ₁	LP H ₁₆	601.09	D(2)
	LP C ₂	LP H ₁₆	602.06	D(1)
(E)	LP C ₃	LP H ₁₆	520.52	E(2)
	LP C ₄	LP H ₁₆	523.80	E(1)
(F)	C ₂ -C ₃	LP C ₁	24.89	F(2)
	C ₉ -C ₁₂	LP C ₁	24.87	F(1)

* Seules les interactions avec haute énergie (grande stabilité) sont mentionnées

L'exploitation de l'occupation électronique des liaisons et des paires libre (LP) ainsi que de la charge naturelle du proton ajouté aux différentes structures a été prise comme indice pour estimer le transfert de charge dans la liaison C-C activée.

l'occupation des principales liaisons et de paires
libres (LP).

Structures	Principales liaisons et (LP)	Distance(Å)	Taux d'occupation
(A)	C ₁ -C ₂	1.73	1.63319
	C₁-H₁₀	1.10	1.82880
	C ₂ -C ₃	1.39	2.36294
	C ₁ -C ₃	1.84	0.17000
(B)	C ₁ -C ₄	1.53	1.98239
	H ₁₃ (LP)	-----	0.73724
	C ₂ (LP)	-----	0.66067
	C ₃ (LP)	-----	0.65973
(C)	C ₂ -C ₃	1.62	1.81711
	C ₁ -C ₃	1.43	1.98937
	C ₁ -C ₉	1.45	1.99244
	C₂-H₁₃	1.10	1.88980
	C ₁ -C ₂	2.29	0.11000
(D)	C ₃ -C ₄	1.54	1.95786
	C ₃ -H ₁₁	1.10	1.92504
	H ₁₆ (LP)	-----	0.77264
	C ₁ (LP)	-----	0.72061
	C ₂ (LP)	-----	0.72097
(E)	C ₁ -C ₂	1.54	1.97697
	C ₁ -C ₄	1.53	1.98781
	H ₁₆ (LP)	-----	0.73264
	C ₃ (LP)	-----	0.66811
	C ₄ (LP)	-----	0.66130
(F)	C ₁ -C ₂	1.44	1.98858
	C ₁ -C ₉	1.44	1.98857
	C ₂ -C ₃	1.60	1.85568
	C ₉ -C ₁₂	1.60	1.85581
	C₃-H₁₆	1.09	1.95724
	C ₁ (LP)	-----	0.40829

trois chaînons réalisée sur les structures (A), (C) et (F), conduit toujours à l'ouverture du cycle, et le proton ajouté prend place en formant de nouvelles liaisons (C_1-H_{10} , C_2-H_{13} et C_3-H_{16}) respectivement de valeur égale approximativement à 1.10 Å. Dans les structures (B), (D) et (E) il s'avère que l'atome d'hydrogène serait bicoordiné, de ce fait, une augmentation du nombre de chaînons d'une unité manifeste des pseudo-cycles qui apportent une stabilité supplémentaire en minimisant la tension interne dans les cycles hydrocarbonés.

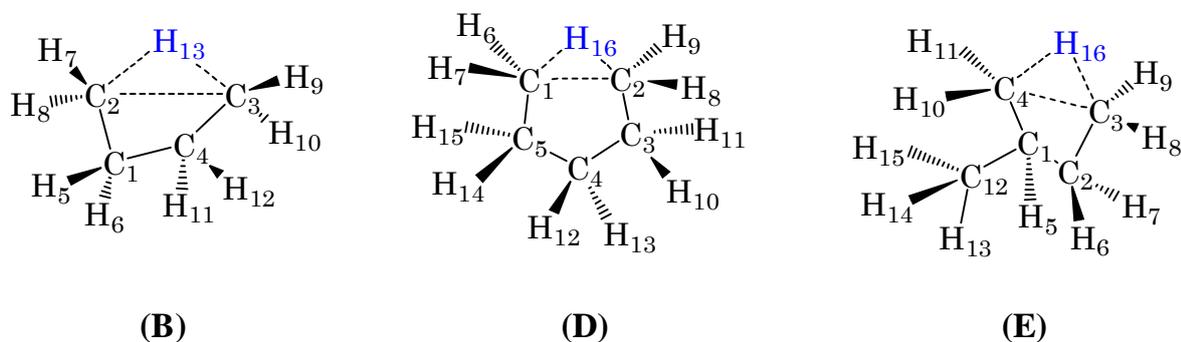


Figure 21: L'hydrogène bicoordiné dans les structures (B), (D) et (E)

On peut constater d'après le **tableau 6** que le taux d'occupation électronique de la liaison C-C activée dans les structures (B), (D) et (E) (**Figure 21**) est relativement faible à cause de la répartition quasi-totale des deux électrons entre les trois centres atomiques, par conséquent on obtient des complexes- symétrique, alors qu'elle est relativement élevée (0.17 , 0.11 et 0.04) dans les systèmes (A), (C) et (F) respectivement en formant des complexes- asymétrique. La grande délocalisation- qui se manifeste dans les cycles C4, C5 et Me-C4 par rapport aux cycles C3, Me-C3 et Et-C3 a permis de déduire que le caractère non-classique est attribué beaucoup plus aux structures (B), (D) et (E) en comparaison avec les autres structures.

- [1] Pines, H. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion* ; Academic Press New York, **(1981)**.
- [2] Corma, A.; Orchilles, A. V. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *6*, 21-30.
- [3] Sommer, J.; Goeppert, A. *in Carbocation Chemistry* (Ed : G. A. Olah, G. K. S. Prakash), **2004**, chapter 12, 309-330.
- [4] Hua, W.; Sassi, A.; Goeppert, A.; Taulelle, F.; Lorentz, C.; Sommer, J. J. *Catal.* **2001**, *204*, 460-465.
- [5] W.O. Haag, R.M. Dessau, Duality of Mechanism for Acid-Catalyzed Paraffin Cracking; 8th Int. Congress on Catalysis, , Berlin, 305, **(1984)**.
- [6] T.F. Narbeshuber, A. Brait, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.*, 127, 172 **(1997)**.
- [7] J. Scherzer, R.E. Ritter, *IEC Prod. Res. Dev.* 17, 219, **(1978)**.
- [8] W.F. Pansing, *J. Phys. Chem.*, 69, 392, **(1965)**.
- [9] G.A. Olah, G. Klopman, Schlosbe.Rh, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3261 **(1969)**.
- [10] T.F. Narbeshuber, H. Vinek, J.A. Lercher, *J. Catal.*, 157, 388, **(1995)**.
- [11] G. de la Puente, U.A. Sedran, *J. Catal.*, 36, 179, **(1998)**.

garwal, C. Miller, R.D. Cortright, R.J. Madon,
205, (2002).

- [13] A. Feller, A. Guzman, I. Zuazo, J.A. Lercher, *J. Catal.*, 80, 224, (2004).
- [14] M. Marczewski, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 82, (1986).
- [15] C. J. A., Mota, D.L. Bhering, A. Ramirez-Solis, *Int. J. Quantum. Chem.*, 105, 174,(2005).
- [16] X.B. Zheng, P. Blowers, *J. Phys. Chem. A* ., 110, 2455, (2006).
- [17] M. Boronat, C.M. Zicovich-Wilson, A. Corma, P. Viruelab, *Phys. Chem. Chem.Phys.*, 1,537,(1999).
- [18] M. Boronat, P. Viruelab, A. Corma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 3327, (2000).
- [19] D.B. Lukyanov, *J. Catal.* 54, 145, (1994).
- [20] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal.*, 8, 123, (1983).
- [21] F. Cardona, N.S. Gnep, M. Guisnet, G. Szabo, P. Nascimento, *Appl. Catal.*, 128,243,(1995).
- [22] V.B. Kazansky, *Catal. Today.*, 51, 419, (1999).
- [23] V.B. Kazansky, I.N. Senchenya, *J. Catal.* 119, 108, (1989).
- [24] J.F. Haw, J.B. Nicholas, T. Xu, L. Beck, D.B. Ferguson, *Accounts Chem. Res.*,259,29,(1996).
- [25] W.C. Cheng, G. Kim, A.W. Peters, X. Zhao, K. Rajagopalan, M.S. Ziebarth, C.J. Pereira, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 40 (1998).
- [26] J. Datka, M. Boczar, *React. Kinet. Catal. Lett.* 51, 161, (1993).
- [27] G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 808, (1972).

- [29] S. A. ZYGMJUNT, L. A. CIJRTISS and L. E. ITON, Proceedings of the 12th International Zeolite Conference ; Baltimore, Maryland ; July 5-10, **(1998)**.
- [30] George A. Olah ; 100 J. Org. Chem., Vol. 66, No. 18, **(2001)**.
- [31] Schleyer, P. V.; Lenoir, D.; Mison, P.; Liang, G.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 683, **(1980)**.
- [32] L. Benco, T. Demuth, and F. Hustchka, *Comput. Materials Sci.*, 27, 95, **(2003)**.
- [33] L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka and H. Toulhouat, *J. Catal.*, 205, 156, **(2002)**.
- [34] J. P. Foster and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7218, **(1980)**
- [35] J. E. Carpenter and F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* 41, 169, **(1988)**
- [36] A. E. Reed and F. weinhold, *J. Chem. Phys.*, 83, 746, **(1985)**.
- [37] A. E. Reed and F. weinhold, *J. Chem. Phys.*, 78, 4073, **(1983)**
- [38] A. Sassi, J. Sommer, *Appl. Catal. A-Gen.*, 188, 155, **(1999)**.



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

PARTIE B

CARBODICATIONS

Durant les deux dernières décennies, la chimie des intermédiaires carbénium et carbonium dications a connue un intérêt et un développement rapide [1].

De plus, les études en phase gaz ont été stimulées par le développement de nouvelles techniques de spectrométrie de masse pour la génération de dications [1]. Ces études fournissent des données importantes concernant les propriétés énergétiques de ces espèces particulièrement réactives. Une comparaison de leurs propriétés avec les résultats de calculs quantiques a permis d'évaluer la qualité des approches théoriques et de leurs capacités de fournir des informations exactes qui concerne la structure et la liaison chimique dans ces espèces [2].

D'autre part, un grand nombre d'études expérimentales récentes confirment que les dications jouent un rôle important comme des intermédiaires réels dans plusieurs réactions à caractère électrophiles dans les des milieux superacides [3,4,5].

Nous avons étudié dans cette partie la structure de quelques dications comportant des liaisons 2e-3c, en analysant leurs paramètres géométriques et leurs charges atomiques, qui permettent de définir les centres carbocationiques. Les déplacements chimiques ^{13}C de ces derniers ont été comparés à ceux des structures standards pour déterminer leurs natures. De plus, les corrélations entre les déplacements chimiques ^{13}C et les différents types de charges ont été tracées.

Notons enfin que les résultats de calcul ont été obtenus à l'aide de la méthode DFT/B3LYP et la base 6-31G(d).

II.B.2.1 Dications à trois atomes de carbones

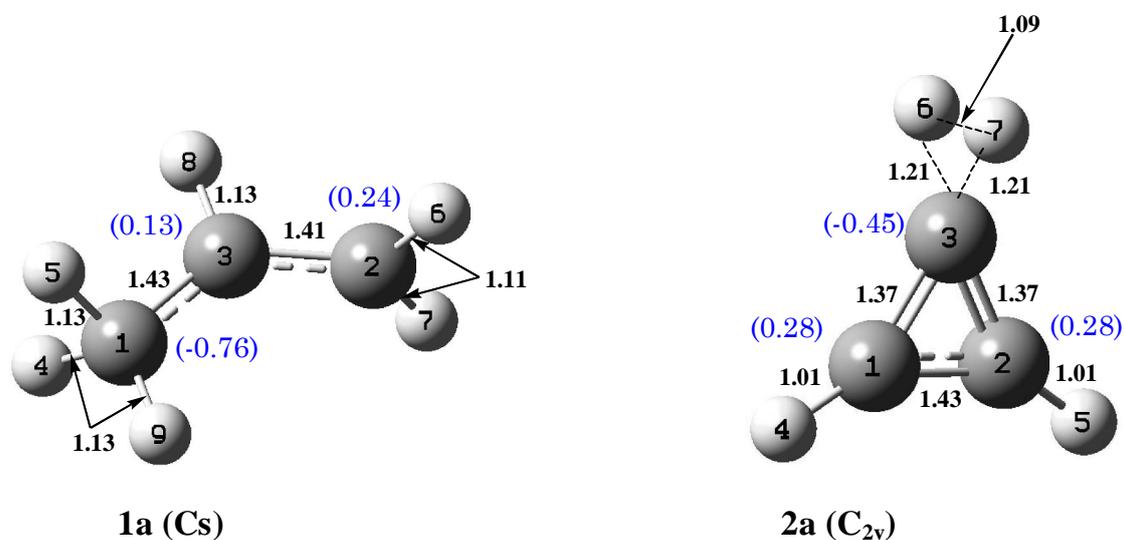


Figure1 : Structures optimisées des dications $C_3H_6^{++}$ et $C_3H_4^{++}$

En ce qui concerne les systèmes dicationiques à trois atomes de carbones, nous avons sélectionné les structures représentées dans la **Figure1**. $C_3H_6^{++}$ est un dication qui révèle deux centres carbocationiques (C2 et C3), et deux liaisons de type (2e-3c). Cet ion résulte de l'arrachement d'un hydruure de l'atome C3 et de la protonation de la liaison C1-C2 du cyclopropane (**Figure2**).

La structure finale après optimisation est représentée par la géométrie **1a**. Cette dernière s'est révélé être un minimum sur la surface d'énergie potentielle, justifiée par un calcul de fréquence (Nombre de fréquence imaginaire = 0). La géométrie **1a** adopte la symétrie **Cs** et correspond à l'ouverture du cycle et permettant d'obtenir un dication où les deux centres carbocationiques C2 et C3 sont séparés d'une distance de 1.41Å. On constate alors que les liaisons C-H ont pratiquement une valeur identique (1.1Å).

Concernant les deux liaisons C1-C3 et C3-C2, on remarque qu'elles sont quasiment doubles avec des valeurs de et 1.43Å et 1.41Å respectivement.

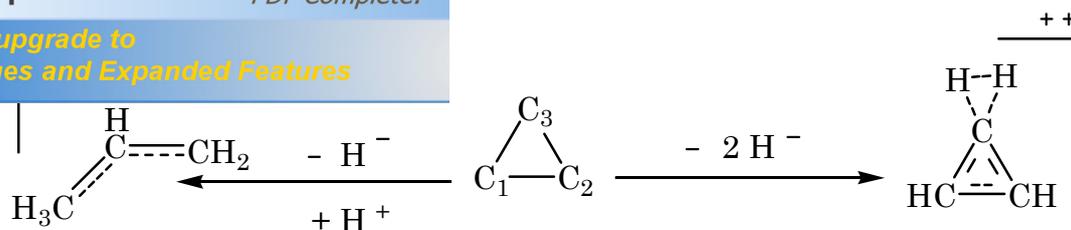


Figure2 : L'origine des deux structures **1a** et **2a**

L'ion $\text{C}_3\text{H}_4^{++}$ représenté par la géométrie **2a** est un dication engendré par l'arrachement de deux hydrures à partir des carbones C1 et C2 d'un cyclopropane (**Figure2**). On remarque que la symétrie préférée est **C2v**. $\text{C}_3\text{H}_4^{++}$ est en fait une structure de transition sur la surface d'énergie potentiel caractérisée par un nombre de fréquence imaginaire égal à 1. Ce dication a gardé la forme d'un cycle à trois chaînons repéré par deux centres carbocationiques pentacoordinés (C1 et C2), ce qui révèle un système parfaitement non-classique. Les deux distances C1-C3 et C2-C3 ont une valeur de 1.37 Å menant à des liaisons doubles. En revanche, la distance C1-C2 s'avère plus importante (1.43 Å), ce qui à lui confère un caractère plus que simple.

L'ion $\text{C}_3\text{H}_4^{++}$ préfigure une possible dissociation menant à des deux entités à savoir les ions : H_2^+ et C_3H_2^+ . Le détachement de l'ion H_2^+ est vérifiée par la somme de charges naturelles des atomes H6 et H7, qui est égale à +1.11 et par la distance séparant H6 et H7 (1.09 Å). Cette valeur est comparable à celle de l'ion H_2^+ libre estimée par le même niveau de calcul (1.11 Å). L'ion H_2^+ est détaché à partir du carbone C1 selon une distance de 1.21 Å. Les principaux paramètres d'énergie sont présentés dans le (**Tableau1**).

Tableau1 : L'énergie totale (uma), la fréquence minimale (cm^{-1}), et la symétrie des structures **1a** et **2a**

Structure	E_T	Fréquence minimale	HOMO	LUMO	symétrie
$\text{C}_3\text{H}_6^{++}$ (1a)	-116.962	+160.754	-0.861	-0.662	Cs
$\text{C}_3\text{H}_4^{++}$ (2a)	-115.64	-590.306	-0.911	-0.672	C2v

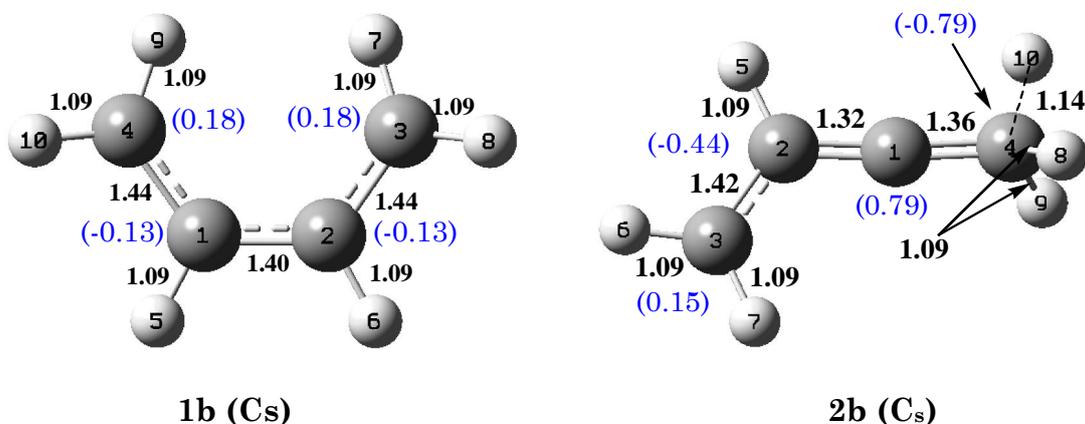


Figure3 : Structures optimisées des isomères dication $C_4H_6^{++}$ (entre parenthèse sont présentées les charges naturelles des atomes de carbones)

Les dications présentées dans la (**Figure3**) sont deux isomères répondant à la formule $C_4H_6^{++}$. Chaque isomère comporte au minimum une liaison de deux électrons-trois centres atomiques (2e-3c).

L'ion dication $C_4H_6^{++}$ montré par la structure **1b** est obtenu via l'abstraction de deux hydrures aux carbones C1 et C2 du cyclobutane (**Figure4**). L'optimisation de géométrie indique que la structure s'oriente vers une ouverture du cycle avec l'apparition de deux centres carbocationiques (C3 et C4) et une symétrie Cs. Les liaisons C-C sont quasiment doubles et les distances C-H sont de l'ordre de 1.09Å. En se basant sur le calcul de fréquence, le dication **1b** correspondrait à une structure de transition sur la surface d'énergie potentielle.

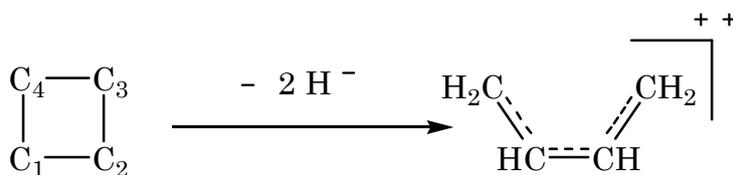


Figure4 : L'obtention de la structure **1b**

de l'abstraction de deux hydrures des carbones C1 méthylcyclopropane (**Figure5**). L'ion $C_4H_6^{++}$ correspond alors à l'ouverture du cycle et la création d'une nouvelle géométrie qui adopte aussi la symétrie C_s . Cette structure manifeste d'une part, deux centres carbocationiques (C1 et C3) séparés par un atome de carbone (C2) porteur une charge négative, et d'autre part, la formation de deux double liaisons (1.32 Å et 1.36 Å). Toutes les distances C-H égales à 1.09 Å à l'exception de C4-H10 (1.14 Å). Le calcul de fréquence prouve que l'isomère désigné par la structure **2b** est un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

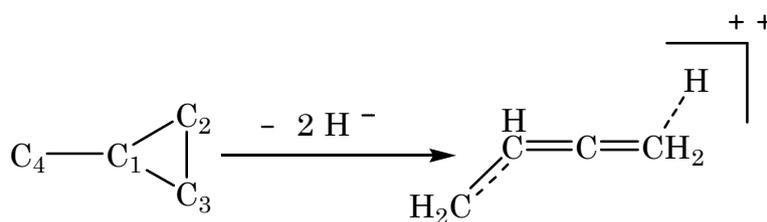


Figure5 : L'obtention de la structure **2b**

Dans la structure **1b** les centres carbocationiques ne sont pas séparés par un autre atome de carbone comme il est le cas dans **2b**, ce qui entraîne une répulsion entre les charges de même signes, et par conséquent une différence d'énergie de 0.012 uma entre les deux structures.

Tableau2 : L'énergie totale (uma), la fréquence minimale (cm^{-1}), et la symétrie des structures **1b** et **2b**

Structure	E_T	Fréquence minimale	HOMO	LUMO	symétrie
$C_4H_6^{++}$ (1b)	-155.096	-154,524	-0.792	-0.654	C_s
$C_4H_6^{++}$ (2b)	-155.108	+83.548	-0.791	-0.602	C_s

Analyse de la Population Electronique

L'analyse de la population électronique [6] est une voie mathématique de la partition de la fonction d'onde ou de la densité électronique en charges sur les noyaux, les ordres de liaisons et d'autres relatives informations.

Les charges atomiques ne peuvent pas être observés expérimentalement par ce qu'elles ne correspondent à aucune propriété physique. En réalité, les atomes ont des noyaux positives entourés par des électrons négatives et ne pas des charges partielles sur chaque atome. Cependant, la densité électronique et la charge des noyaux jusqu'aux charges partielles résultent dans la compréhension de la distribution de la densité électronique [7]. Ces charges ne sont pas des charges formelles (nombre entier), mais plutôt des fractions d'un électron qui correspond au pourcentage de temps d'un électron lorsqu'il est proche du noyau.

Bien que cela soit un apport artificiel, il est très efficace de prédire les sites susceptibles d'être attaqués par un nucléophile ou un électrophile et d'autres aspects des interactions moléculaires. Ces charges partielles correspondent bien pour la vue de chimiste de la liaison covalente ou ionique, la polarité, í

Seulement les composés les plus ioniques peuvent prendre un nombre de charge presque entier. Les méthodes utilisées pour l'analyse de la densité électronique des systèmes moléculaires peuvent être divisées en trois groupes :

- ❖ Méthodes basées sur la fonction d'onde (l'Analyse de la Population de Mulliken, l'Analyse de la Population Naturelle -NPA)
- ❖ Méthodes basées sur l'ajustement du potentiel électrostatique moléculaire (la représentation CHELPG et Merz-Singh-Kollman (MK))
- ❖ Méthodes basées sur la densité électronique (comme par exemple AIM).

Plan de Mulliken [8]

Une des analyses originales, encore plus utilisée, est celle de la population de Mulliken. La supposition fondamentale utilisée par le plan de Mulliken pour diviser la fonction d'onde est que le recouvrement est partagé de façon égale. Cela ne reflète pas l'électronégativité des éléments individuels. Cependant, elle donne une idée sur le partage de la fonction d'onde et elle s'est avérée très efficace pour les petites bases de calculs. Pour les bases de calculs larges, les résultats ne sont pas raisonnables. Cela est dû à la fonction diffuse qui décrit les atomes.

Cette analyse sous-estime aussi la séparation de la charge dans les systèmes comprenant des liaisons ioniques. En dépit de ces déficiences, la population de Mulliken est très populaire et une des raisons c'est sa facilité de se mettre en exécution et donc valable d'être mis dans plusieurs programmes de calculs. Probablement la raison la plus importante de popularité est le fait qu'elle est facile à comprendre. Cela est le grand avantage par ce que l'analyse de la population est souvent utilisé dans le but de comprendre la chimie plutôt que la prédiction qualitative des résultats expérimentaux.

II.B.3.2 L'analyse NBO et NPA

L'analyse NPA (Natural Population Analysis) a été développée par Reed, Weinstock et Weinhold [9]. Les orbitales naturelles sont obtenues par diagonalisation de la matrice densité du premier ordre. Par analogie Reed, Weinstock et Weinhold ont introduit des orbitales atomiques naturelles qui diagonalisent les blocs atomiques de la matrice densité plutôt que la matrice densité en entier. La procédure d'obtention de ces orbitales est assez compliquée. Les orbitales atomiques naturelles une fois déterminées on obtient les populations atomiques en faisant la somme des éléments diagonaux de la matrice densité formé sur les orbitales atomiques naturelles qui correspondent aux indices orbitales d'un même atome.

L'analyse NBO (Natural Bond Orbital) est un développement plus récent dû à Weinhold et al [10] dans lequel on considère les blocs bicentriques entre orbitales atomiques naturelles.

es naturelles

Il peut être avantageux de trouver une transformation des orbitales canoniques (celles qui diagonalisent la matrice de Fock) en orbitales localisées ayant une plus grande signification chimique. Les orbitales localisées présentent deux intérêts supplémentaires :

- elles sont transférables de façon approchée et elles permettent une convergence plus rapide des développements d'interaction de configurations.
- Les orbitales peuvent être localisées soit à priori soit à posteriori.

Les orbitales localisées a priori ne sont pas des solutions variationnelles des équations Hartree Fock tandis que les orbitales localisées à postérieure le sont. La localisation est réalisée afin de satisfaire un critère qui peut être énergétique, de densité ou spatial.

II.B.3.4. Les avantages de la théorie NBO

Cette technique de localisation est très utilisée dans la chimie théorique moderne, elle permet de valider les structures de Lewis pour des systèmes avec de bonnes liaisons et elle peut être aussi serviable dans l'analyse des systèmes avec des liaisons délocalisées. L'analyse présente les propriétés suivantes :

- Applicable à tous niveaux de calcul.
- Un bon fonctionnement computationnel.
- Construit la meilleure structure de Lewis.
- Applicable pour une variété de liaisons.

II.B.3.5. La théorie AIM (Atoms In Molecules)

Cette méthode dépend de l'analyse de la densité électronique totale. Elle est désignée pour examiner les petits effets dus aux liaisons dans une caractérisation primaire de la densité électronique. L'analyse AIM décrite par W. Bader [11], incorpore l'analyse de la population électronique et l'analyse topologique des liaisons.

Calcul de la charge atomique en utilisant le modèle CHELPG

(CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method)

Dans le modèle CHELPG qui est décrit par Breneman et Wiberg [12]. Les charges atomiques sont ajustées pour reproduire le Potentiel Electrostatique Moléculaire (PEM) à plusieurs points autour de la molécule. Comme un premier pas de la procédure d'empboitement, le PEM est calculé à plusieurs points espacé de 3.0 pm séparément et distribué régulièrement dans un cube. Les dimensions du cube sont choisies telles que la molécule est localisée au centre du cube, en ajoutant un espace de 28.0 pm entre la molécule et la fin de la boîte dans toutes les trois dimensions. La figure suivante décrit la situation de la molécule d'eau comme simple exemple.

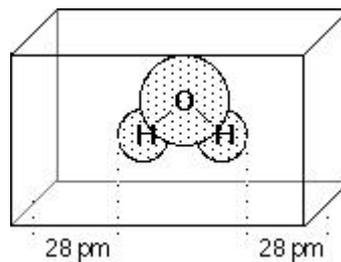


Figure 6 : La procédure d'empboitement de la molécule d'eau

Après l'évaluation de PEM, les charges atomiques sont dérivées pour reproduire un optimum PEM. La seule contrainte supplémentaire dans la procédure d'empboitement est que la somme de toutes les charges atomiques égale à la charge totale du système.

II.B.3.7. Determination de la charge atomique en utilisant le modèle Merz-Singh-Kollman (MK)

Dans le modèle Merz-Singh-Kollman (MK) by U. C. Singh and P. A. Kollman [13]. Les charges atomiques sont arrangées pour réaliser un Potentiel Electrique Moléculaire (PEM) à plusieurs points autour de la molécule. Au départ le PEM est calculé à plusieurs points localisés sur plusieurs couches autour de la molécule. Les couches sont construites comme un revêtement des sphères de van der Waals autour de chaque atome. La plus petite couche est obtenue en dessinant tout les rayons avec un facteur de 1.4. Par défaut le modèle MK ajoute trois couches construites avec des facteurs de 1.6, 1.8, et 2.0.

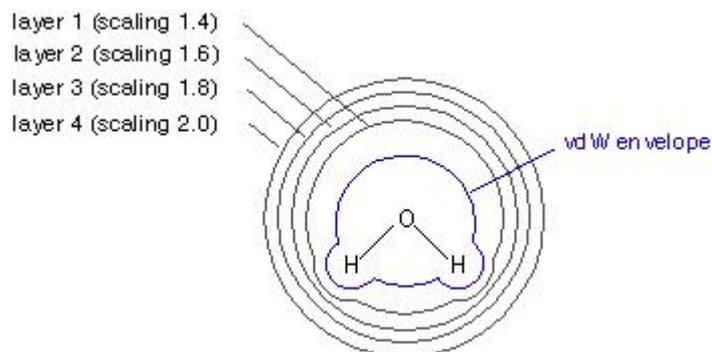


Figure7 : Les différentes couches selon le modèle MK

Après avoir évalué le PEM à tous les points valides localisés sur les quatre couches, les charges atomiques sont dérivées pour qu'elles produisent un PEM le plus réduit possible.

Les déplacements RMN ^{13}C des systèmes dicationiques

Les carbocations à longue durée de vie peuvent être générés dans les superacides si les centres carbocationiques tertiaires et les centres cationique sont bien séparés entre eux. La répulsion charge charge mène à augmenter la déstabilisation des systèmes dicationiques quand les centres de charge sont localisés de façon proche.

Dans les carbocations alkyl-substitués simples, les centres carbocationiques doivent être séparés entre eux par au moins deux atomes de carbones, pour qu'il dispose d'une stabilité raisonnable. Une variété de 1,4 et 1,5 carbocations comportant des centres carbocationiques tertiaires ont été préparés et caractérisés dans un milieu superacide et à des basses températures [14].

En générale, les groupements donneurs des électrons comme le substituant phényle et cyclopropyle aident à stabiliser les carbocations. L'ampleur de la stabilité apportée par le groupement cyclopropyle est comparable, et dans plusieurs cas supérieure, à celle du groupement phényle. Les cycloalkyle carbocations se stabilisent par les groupements cyclopropyles. 2,6-dicyclopropyle-2,6-diadamantediyl dication est un exemple d'un carbocation stabilisé par les groupements cyclopropyles [14].

Les déplacements chimiques RMN ^{13}C ont été calculés par la méthode (Gauge-Including Atomic Orbital) GIAO-DFT/B3LYP [15,16] en utilisant la base 6-31G(d), et référencés au TMS $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Nous avons rassemblé les déplacements chimiques ^{13}C des centres carbocationiques des différents carbocations dans le tableau 3.

ques ^{13}C (en ppm) des centres carbocationiques
par un calcul GIAO-DFT

Dications	^{13}C des centres carbocationiques	(ppm)*
$\text{C}_3\text{H}_6^{++}$ (1a)	C2	325,56
	C3	284,12
$\text{C}_3\text{H}_4^{++}$ (2a)	C1 et C2	244,63
	C3 et C4	277,29
$\text{C}_4\text{H}_6^{++}$ (1b)	C1	296,87
	C3	263,98

*Différences entre les déplacements chimiques NMR ^{13}C des centres carbocationique dans les structures carbocationique et ceux des hydrocarbures correspondants obtenus par le même niveau de calculs.

Pour une description claire, Shleyer, Prakash et Olah ont insisté sur les données RMN ^{13}C pour des structures carbocationiques. Le critère de la différence totale du déplacement chimique est appliqué à plusieurs espèces carbocationiques et carbocationique (1,3 et 1,4 carbocations) [17] pour investir la nature de ces cations et déterminer l'importance de la participation des groupements voisins. Donc la sommation du déplacement chimique RMN ^{13}C des carbocations classiques avec ceux des hydrocarbures neutres sont typiquement des valeurs très grandes, et leur différences correspond environ à 350 ppm (ou plus).

Dans les carbocations non-classiques, cette différence est plus faible, généralement inférieur à 100 ppm. On se repose sur le critère développé par Olah et al, les déplacements chimiques ^{13}C des différents centres carbocationiques des structures carbocationiques comparés avec ceux des hydrocarbures neutres correspondants sont présentés dans le tableau 3.

Dans la structure des carbocations (1a), (2a), (1b) et (2b) les centres carbocationiques sont voisins et peuvent être de type classique-classique, classique-nonclassique ou nonclassique-nonclassique.

isé comme un centre carbénium ($\delta = 236,56$) alors
 centre carbonim ($\delta = 95,12$). Cette structure est dite
 dication mixte carbénium-carbonium ion. Cependant les deux centres carbocationiques
 de la structure **2a** sont caractérisés comme des centres carbonium ($\delta = 55,37$) ce qui
 mène à une structure dite ion dicarbonium. De plus, **1b** présente deux centre
 carbocationique (C3 et C4) de nature carbénium ($\delta = 109,68$) soit un ion dicarbénium.
2b est aussi caractérisé comme ion dicarbénium : $\delta(C1) = 296,57$ et $\delta(C2) = 263,68$.
 Les valeurs de δ sont influencées par l'environnement électronique des centres
 carbocationiques ce qui permet de les trouver plus ou moins déplacées.

II.B.4.1 Corrélation entre la charge atomique et les déplacements chimiques RMN ^{13}C

Il est bien admis que les déplacements chimiques RMN ^{13}C ne peuvent pas être
 équivalents aux densités de charges. Cependant, dans les carbocations de nature
 similaire il ya une considérable conciliation des facteurs autre que la distribution de
 charge qui entre dans les caractéristiques des déplacements chimiques [18]

En se basant sur cette supposition, nous avons tracés la corrélation entre les
 déplacements chimiques RMN ^{13}C et les différentes charges atomiques (Mulliken,
 ChelpG, MK, NBO et AIM) des systèmes dicationiques. Par conséquent, une linéarité
 relative se manifeste uniquement dans le cas des charges AIM (figure8 et figure9) ce
 qui permet de trouver un rapport entre ces deux paramètres.

D'une façon générale, dans les composés organiques, la densité électronique
 (notamment la densité de charge dans les systèmes aromatiques) varie en fonction du
 déplacement chimique RMN ^{13}C selon une droite [18].

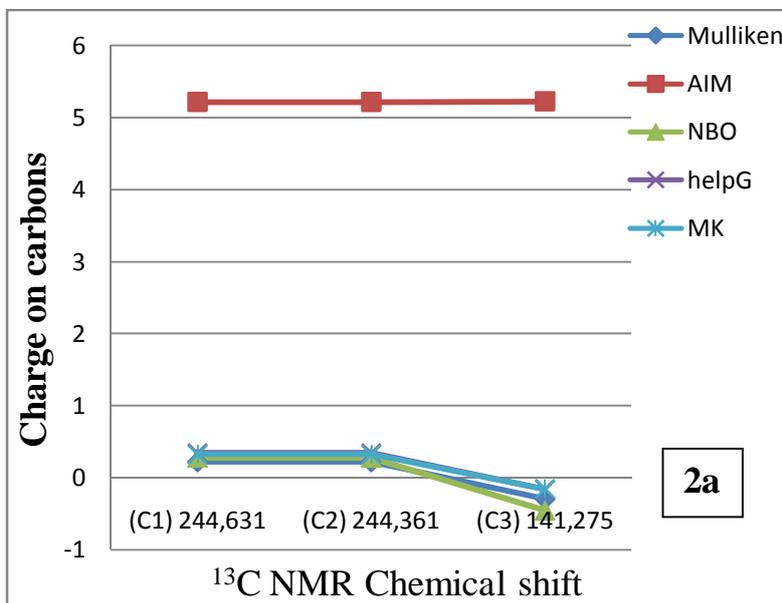
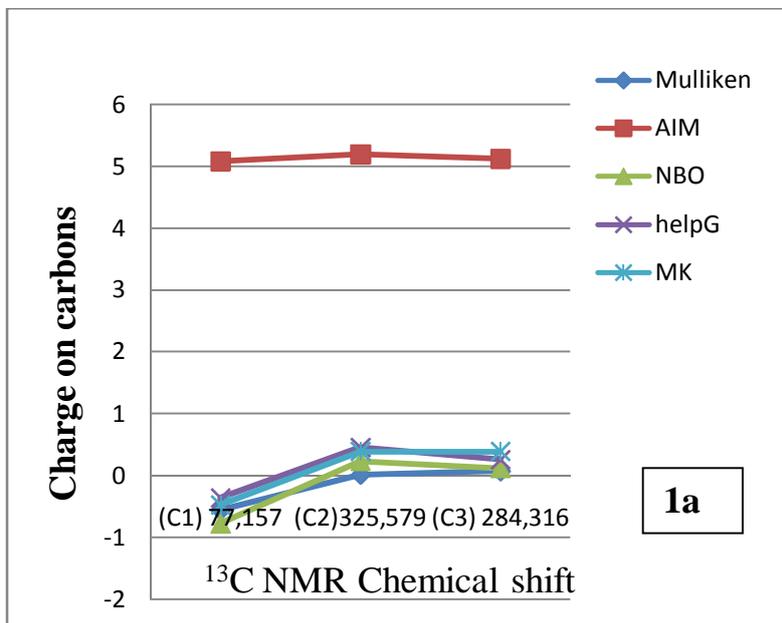


Figure8 : Les déplacements chimiques en fonction des charges atomiques dans les dications 1a et 2a

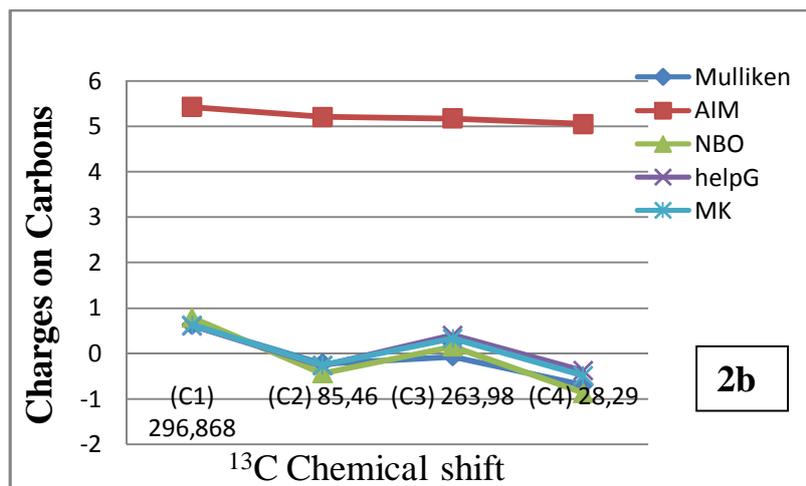
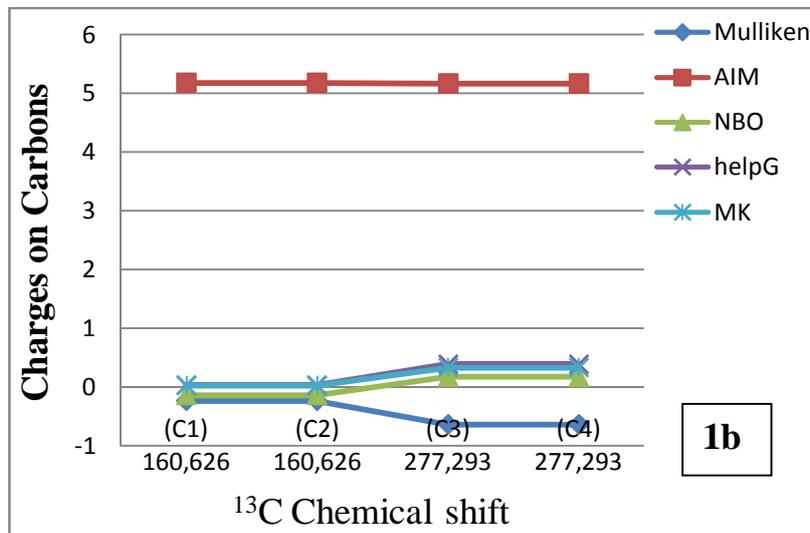


Figure9 : Les déplacements chimiques en fonction des charges atomiques dans les dications 1b et 2b

ge dans les systèmes carbodicationiques

La délocalisation de charge dans les systèmes carbodicationiques est exprimée par l'ensemble des résultats rassemblés dans le tableau 4 et le tableau 5.

- Dans la structure **1a**, au lieu de 2 le taux d'occupation de liaisons C1-H4 et C3-H8 est 1,81 et 1,89 respectivement. Une partie de la densité de ces deux liaisons est délocalisée sur le reste de la molécule. Cette délocalisation est orientée principalement vers LP*(C3) et LP*(C2) avec des énergies de stabilisations 21,47kcal/mol et 20,59kcal/mol respectivement.
- La délocalisation essentielle dans la structure **2a** est exprimée par la donation de LP(C3) vers LP*(C1) et LP*(C2) et avec une même énergie de stabilisation (205,15kcal/mol). De plus, LP(C3) présente une autre donation vers *C3-H7 mais elle est moins stable (13,05kcal/mol).
- La structure **1b** manifeste une très faible délocalisation de charge traduite par la donation de C1-H5 vers *C2-C3 et de C2-H6 vers *C1-C4. Dans les deux cas la stabilisation est estimée à 05,12kcal/mol.
- Cependant, le deuxième isomère (**2b**) révèle deux principales délocalisations présentées par la donation de C1-C2 vers LP*(C3) et de C4-H10 vers LP*(C1) avec des stabilités de 61,72kcal/mol et 36,20kcal/mol respectivement.

Tableau 4. Principale délocalisation de charge des interactions dominantes (donneur-accepteur) dans les structures dicationiques

Structure	Donneur	Accepteur	Energie (kcal/mol)
$C_3H_6^{++}$ (1a)	C1-H4	LP*(C3)	21,47
	C3-H8	LP*(C2)	20,59
$C_3H_4^{++}$ (2a)	LP(C3)	LP*(C1)	202,15
	LP(C3)	LP*(C2)	202,15
	C1-C2	*C3-H7	19,80
	LP(C3)	*C3-H7	13,05
	C1-C3	*C2-H5	13,46
$C_4H_6^{++}$ (1b)	C1-H5	* C2-C3	05,12
	C2-H6	*C1-C4	05,12
	C3-H8	*C1-C2	04,08
	C4-H10	*C1-C2	04,08
$C_4H_6^{++}$ (2b)	C1-C2	LP* (C3)	61,72
	C4-H10	LP* (C1)	36,20
	C2-H5	LP* (C1)	20,78

Tableau5. Longueur de liaison (Å), Occupation et pourcentage de caractère des orbitales S et P dans les liaisons et les paires libres

Dications	Liaisons et LP	liaisons	Occupation	% S and % P Characters
$C_3H_6^{++}$ (1a)	C1-C3	1,43	1,96	(26,60% S, 73,33%P) C1 et (41,10%S, 58,87P) C3
	C1-H4	1,13	1,81	(20,99% S, 78,93%P) C1 et (100%S)H4
	C1-H5	1,13	1,81	(20,99% S, 78,94%P) C1 et (100%S)H5
	C1-H9	1,09	1,98	(31,51% S, 68,45%P) C1 et (100%S)H9
	C2-C3	1,41	1,99	(35,09% S, 64,83%P) C2 et (32,07%S, 67,86P) C3

			1,94		(32,48% S, 67,47%P) C2 et (100% S)H6
			1,94		(32,47% S, 67,48%P) C2 et (100%S)H7
	C3-H8	1,13	1,89		(26,88% S, 73,06%P) C3 et (100%S)H8
C ₃ H ₄ ⁺⁺ (2a)	C1-C2	1,44	1,94		(24,53%S, 75,34%P) C1 et (24,53%S,75,34%P)C2
	C1-C3	1,37	1,97		(29,04%S, 70,86%P) C1 et (31,97%S,75,97%P)C3
	C2-C3	1,37	1,97		(29,04%S, 70,86%P) C2 et (31,97%S,75,97%P)C3
	C1-H4	1,10	1,99		(46,34%S, 53,63%P) C1et (100%S) H4
	C2-H5	1,10	1,99		(46,34%S, 53,63%P) C2 et (100%S) H5
	LP (C3)	-----	1,07		(1,88%S, 98,06%P) C3
	C3-H7	1,21	1,65		(34,05%S, 65,85%P) C3 et (100%S) H7
C ₄ H ₆ ⁺⁺ (1b)	C1-C2	1,39	1,99		(36,22%S, 63,73%P)C1 et (36,22%S, 63,73%P)C2
	C1-C4	1,44	1,99		(31,41%S, 68,53%P)C1 et (34,93%S, 65,00%P)C4
	C1-H5	1,09	1,97		(32,34%S, 67,62%P) C1et (100%S) H5
	C2-C3	1,44	1,99		(31,41%S, 68,53%P)C2 et (34,93%S, 65,00%P)C3
	C2-H6	1,09	1,97		(32,34%S, 67,62%P) C2 et (100%S) H6
	C3-H7	1,09	1,98		(32,50%S, 67,43%P) C3 et (100%S) H7
	C3-H8	1,09	1,98		(32,56%S, 67,38%P) C3 et (100%S) H8
	C4-H9	1,09	1,98		(32,50%S, 67,43%P) C4 et (100%S) H9
	C4H10	1,09	1,98		(32,56%S, 67,38%P) C4 et (100%S) H10
	LP(C1)	-----	0,75		(99,85%P)
C ₄ H ₆ ⁺⁺ (2b)	C1-C2	1,32	1,99		(49,14%S, 50,82%P) C1 et (33,60%S,66,33%P)C2
	C1-C4	1,37	1,99		(50,76%S, 49,21%P) C1 et (27,58%S,72,35%P)C4
	C2-C3	1,42	1,96		(36,10%S, 63,86%P) C2 et (34,45%S,65,48%P)C3
	C2-H5	1,10	1,85		(30,36%S, 69,61%P) C2 et (100%S)H5
	C3-H6	1,09	1,98		(32,24%S, 67,70%P) C3 et (100%S)H6
	C3-H7	1,09	1,99		(33,32%S, 66,62%P) C3 et (100%S)H7
	C4-H8	1,12	1,88		(25,39%S, 74,56%P) C4 et (100%S)H8
	C4-H9	1,12	1,88		(25,40%S, 74,55%P) C4 et (100%S)H9
	C4-H10	1,14	1,97		(21,76%S, 78,17%P) C4 et (100%S)H10

- [1] Saunders: M.; Jimenez-Vazquez H. A.; *Chem. Rev.*, 91, 375., (1991).
- [2] Lammertsma, K.; Schleyer, P. R.; Schwartz, H. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 28.1321, (1989).
- [3] Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 32, 767, (1993).
- [4] Prakash, G. K. S.; Rawdah, T. N.; Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 22, 390, (1983).
- [5] Pagni, R. M. *Tetrahedron*, 40, 4161, (1984).
- [6] F.Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1998).
- [7] S.Flizar, *Charge Distributions and Chemical Effects*, Springer Verlag, New York (1983).
- [8] David C.Yong, *Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chap. 12, (2001).
- [9] A. A.E. Reed ; R.B. Weinstock ; F. Weinhold ; *J. Chem. Phys*, 83, 735,(1975).
- [10] A, A. E. Reed ; L.A.Curtiss ; F. Weinhold ; *J. Chem. Rev*, 88, 899, (1988).
- [11] R.F.W. Bader, *Atoms In Moleculs, A Quantum Theory* Oxford, Oxford,(1990).
- [12] Breneman et Wiberg ; *J. Comp. Chem.*, 11, 361, (1990).
- [13] U. C. Singh; P. A. Kollman *J. Comp. Chem.*, 5, 129 ó 145, (1984).
- [14] J.Reinhold, G.K.S.Prakash, G.A.Olah, *Helv Chim, Acta*. 84, 1518, (2001).
- [15] London, F. J. *Phys. Radium*. 8, (1937).
- [16] Wolinski, K., Himton, J. F. & Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* 112, (1990).
- [17] Harald Gunther, *la spectroscopie de RMN* ; Masson ; 473, (1994).
- [18] George A. Olah, G. K. Surya Prakash, *Carbocation Chemistry*, John Wiley & Sons ; INC, 75, (2004).



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

CHAPITRE III

HYDRODESULFURATION

Dans une société se sentant de plus en plus concernée par l'écologie mais qui paradoxalement, ne peut pas envisager de se passer de l'utilisation de véhicules personnels, les lois se multiplient afin de préserver l'environnement. Les pétroliers et le monde scientifique se sont interrogés sur les origines de la pollution due aux carburants automobiles pour trouver des innovations technologiques permettant d'approcher le fameux "soufre zéro". Le challenge est de diminuer les émissions de SO_x et de NO_x dans l'atmosphère, tout en continuant à fournir une essence de qualité. Cet objectif s'est traduit au fil des années, par le développement de nouveaux catalyseurs de raffinage ainsi que de nouveaux procédés de traitement des coupes pétrolières.

Les travaux antérieurs ont montré à quel point le système réactionnel était complexe et les différentes interprétations des résultats expérimentaux soulignent que malgré les avancés technologiques en matière d'analyses et de caractérisation des catalyseurs, la nature des sites actifs et la compétition entre les différentes réactions, restent encore des domaines sujets à controverses.

Nous avons essayé à travers cette partie de présenter une approche théorique de l'interaction d'une molécule soufrée avec un site acide d'un catalyseur zéolithique qui permet le cleavage de la liaison C-S et par la suite la désulfuration de cette molécule. Une recherche bibliographique récente rassemble les principaux mécanismes menant à la coupure de deux liaisons C-S dans le thiophène sur un site acide de la surface zéolithique. Au niveau atomique, notre contribution se focalisera sur l'aspect structural (en se basant sur l'optimisation de géométrie des systèmes activés par protonation) et électronique (via la délocalisation de la charge électronique exprimée par l'analyse NBO). Nous avons commencé par la protonation des deux liaisons C-S de tetrahydrothiophène afin d'aboutir la désulfuration du thiophène. En suite, le processus d'hydrotraitement qui consiste à enlever le soufre, l'azote et l'oxygène a été réalisé par la protonation des liaisons C-S, C-N et C-O des petits hétérocycles tel que le thiirane, l'oxyrane, l'aziridine¹ ect. Le calcul de la délocalisation de charge a été pris pour vérifier l'aptitude des doublets électronique non-liants de participer ou non dans la formation des liaisons H-S, H-N et H-O.

11.2 Hydrodésulfuration des composés soufrés

L'hydrodésulfuration des composés soufrés consiste à retirer le soufre contenu dans une molécule pour l'éliminer sous forme d'hydrogène sulfuré. En se basant sur l'observation de la vitesse de disparition des composés purs, l'ordre de réactivité apparent des composés soufrés dans les conditions classiques d'hydrotraitement est le suivant : les sulfures et les mercaptans sont les molécules les plus faciles à désulfurer d'une essence, suivies des composés thiophéniques et enfin des composés benzothiophènes qui sont les plus difficiles à attaquer [1].

Généralement les travaux portant sur la réactivité des oléfines ont également traité de la réactivité des composés soufrés présents dans les essences de FCC. La cinétique de l'HDS des composés soufrés sur catalyseurs sulfures a été étudiée et la majorité des auteurs s'accordent sur l'utilisation d'un modèle cinétique basé sur le modèle Langmuir-Hinshelwood quelque soit leur point de vue sur le nombre de sites actifs [1]. Certains auteurs [2,3] ont développé une théorie basée sur un nombre fixe de sites actifs indépendant des conditions réactionnelles, et déterminé par la composition et le prétraitement du catalyseur. A partir de travaux sur l'hydrodésulfuration du thiophène sur un catalyseur CoMo/Al₂O₃ et son inhibition par l'hydrogène sulfuré, Satterfield et Roberts [3] ont proposé un mécanisme en deux étapes impliquant trois types de sites différents : un site où les composés soufrés s'adsorbent de manière compétitive avec l'hydrogène sulfuré, un site où seul l'hydrogène s'adsorberait et un site d'hydrogénation des oléfines. Dans le cas du thiophène, après une première étape de désulfuration, le butène se désorbe du site où il a été formé pour s'adsorber sur un site d'hydrogénation. Ce mécanisme a été proposé en considérant que le thiophène s'adsorbe de manière aussi forte sinon plus que le butène sans pour autant interférer sur la vitesse de formation du butane, ce qui pourrait être un argument en faveur de la présence de deux sites distincts entre hydrodésulfuration et hydrogénation.

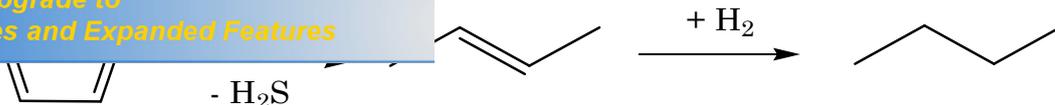


Figure1 : hydrogénation et hydrodésulfuration de thiophène

Cependant ces travaux sont critiqués par Kawaguchi [4], pour ce qui concerne l'ordre de réaction par rapport au thiophène, du fait que l'étude expérimentale a été effectuée à faible pression partielle de H_2S , dans une gamme de température étroite et au travers d'un nombre d'expériences limité. Il est bon ici de rappeler que la multiplication du nombre de sites permet de multiplier le nombre de paramètres des modèles cinétiques utilisés et facilite la concordance entre l'expérience et la théorie. L'influence de l'encombrement stérique de certaines molécules sulfurées a été soulevée récemment par Dumeignil et coll [5].

En comparant les énergies d'activation apparentes des réactions d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (23 kcal/mol) à celle du 4,6- diméthylidibenzothiophène (32 kcal/mol), ces auteurs n'ont pas trouvé d'autre explication plausible que celle impliquant l'encombrement stérique, pour justifier une telle différence. Ils concluent également que les molécules volumineuses obéiraient à un mode d'adsorption différent de celui qui prévaut pour les petites molécules.

III.3 Désulfuration de thiophène sur un site acide de zéolithe

Récemment, des études effectuées sur la réactivité de thiophène sur des catalyseurs acides ont été en fait relié à l'hydrocraquage [6-7]. Ces études ont montré que la réactivité de thiophène a été en effet très rapide sur des matériaux acides purs utilisés comme supports dans la catalyse de l'hydrocraquage.

Néanmoins, les résultats ont indiqué que le thiophène doit être décomposé sur ces matériaux, bien que la désactivation a été très vite. Dans leurs études sur l'adsorption et la réaction de thiophène sur la zéolithe ZSM-5, Garcia et Lercher [8] ont confirmé

it être rompue sur une zéolithe acide pure, ce qui conduit primaire.

Le dernier a été supposé de se transformer par la suite en composé aromatique sulfuré et éventuellement en coke. Plus tard, Welters et all [7] trouvent aussi que les supports acides purs ont une activité substantielle dans la désulfuration de thiophène et l'activité croît linéairement avec la croissance de l'acidité des matériaux. Ils ont conclu que la réactivité de thiophène sur des pures zéolithes ne doit pas être expliquée sur la base des mécanismes généralement acceptés dans l'hydrodésulfuration de thiophène sur des catalyseurs sulfatés.

Ils ont suggérés un mécanisme de désulfuration directe qui implique un H^+ et conduit à un butadiyne plus une molécule H_2S à travers β -élimination. Cette interprétation a été supportée par une étude théorique subséquente par le même groupe [9]. Actuellement, dans leurs études qui nécessitent des calculs DFT, les auteurs considèrent deux mécanismes possibles pour estimer la désulfuration de thiophène sur catalyseur zéolithe acide. Le premier mécanisme (Figure2) est un processus qui n'implique pas l'hydrogène. Dans le thiophène adsorbé qui mène à la désulfuration, le cleavage de chaque liaison C-S s'effectue en deux étapes.

La première étape consiste à déplacer le soufre via l'oxygène nucléophile de la surface zéolithique ; la deuxième est le processus β -élimination qui nécessite un autre atome d'oxygène de la surface et conduit à la formation d'une liaison triple. En générale ce processus permet de fournir un butadiyne et H_2S comme est proposé plus tôt par Welters et all [7]. Il faut noter que le cleavage de chaque liaison C-S peut aussi s'effectuer en une étape à travers β -hydrogène et la protonation de l'atome de soufre.

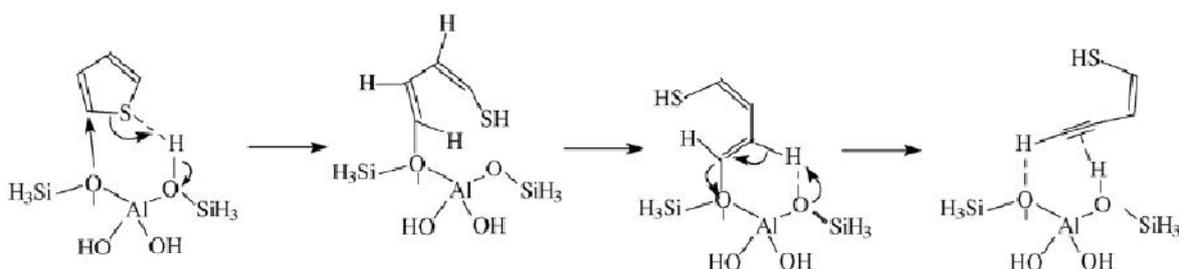


Figure2: Mécanisme de cleavage de C-S dans le thiophène et la desorption de l'intermédiaire enethiol sur zeolite acide pure en absence d'hydrogène [10].

lérer par les auteurs comme un mécanisme avec pré-
llement le cas. Actuellement selon ce mécanisme
qui donne un butadiène et H₂S, les deux liaisons C-S de thiophène sont rompues par le
même processus qui encore implique deux étapes, en fait, deux déplacements
consécutifs de réactions nucléophiliques. La première étape est actuellement la même
que celle du mécanisme précédent (Figure 2) et à un enethiol vinylique adsorbé sur un
atome d'oxygène de la surface.

La deuxième étape implique le déplacement de l'oxygène par un ion hydrure fournit
par une molécule d'hydrogène adsorbée sur un oxygène adjacent présente un caractère
basique (Figure3). Ce processus se répète deux fois, ce qui permet de désorber un
butadiène et H₂S. Encore, on note que le processus d'élimination aussi peut s'effectuer
directement à travers le déplacement de l'atome de soufre protoné par un hydrure,
malgré que cela puisse être considéré comme assez difficile. Néanmoins, les calculs
montrent que le processus qui implique l'hydrogène est plus facile. Cela est tout à fait
sensible et attendu. Cependant, cette étude intéressante est limitée dans une certaine
mesure puisque les auteurs n'ont pas examiné la possibilité de la décomposition de
thiophène via tetrahydrothiophène, lequel est considéré comme voie principale sur un
catalyseur FCC [11, 12, 13].

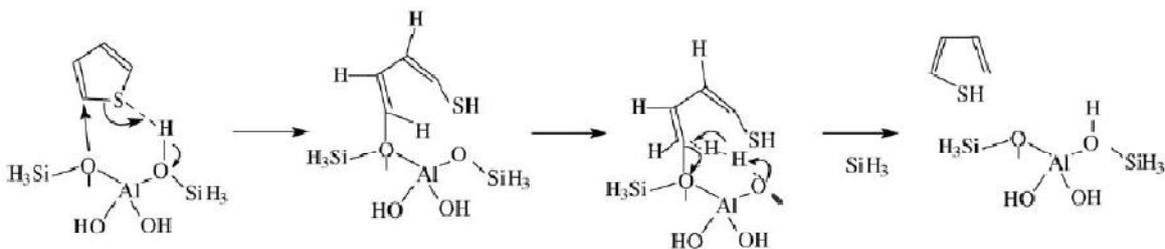


Figure3: Mécanisme de cleavage de C-S dans le thiophène et la desorption de
l'intermédiaire enethiol sur zeolithe acide pure en présence d'hydrogène [10].

L'activation de la liaison C-S

A. La molécule de thiophène

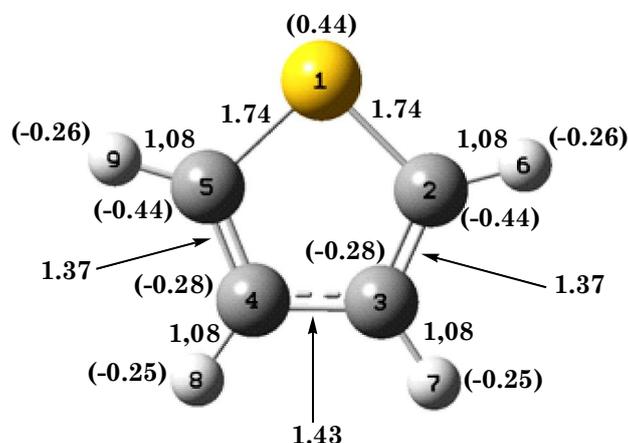


Figure4: La molécule de thiophène optimisée

L'activation de la liaison C-S dans le thiophène a été réalisée par une double protonation de tetrahydrothiophène au niveau des deux liaisons C-S (Figure5).

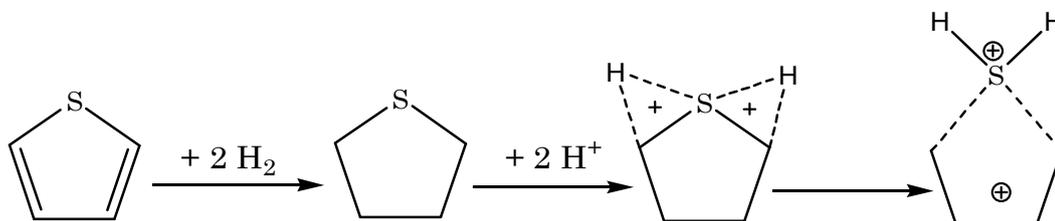


Figure5: Cleavage de deux liaisons C-S dans le tetrahydrothiophène

L'optimisation de géométrie de tetrahydrothiophène doublement protoné a révélé un système qui évolue vers un complexe d'interaction entre deux entités monocationiques (complexe ion-ion). Ce système préfigure un partage presque égal de la déficience électronique, ce qui permet d'apparaître la séparation de H_2S^+ au lieu de H_2S (Figure6). Ce résultat est vérifié par le calcul de charge NBO qui donne une charge totale égale à 1.2 autour de H_2S^+ et 0.8 autour de $C_4H_8^+$.

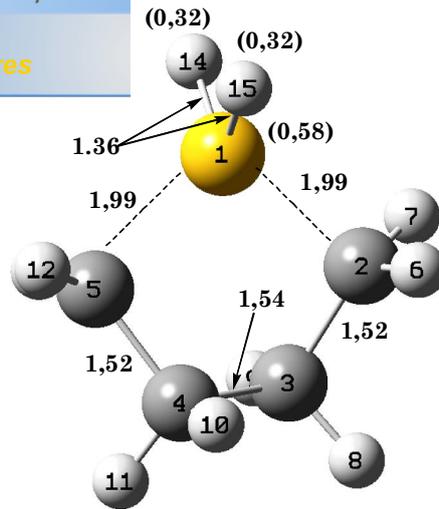


Figure6 : Complexe d'interaction entre H_2S^+ et C_4H_8^+

Du point de vue géométrique, les distances S-H dans l'entité H_2S^+ égales à 1.36 Å. Cette valeur est comparable à celle dans la molécule H_2S libre (1.38 Å) estimée par le même niveau de calcul. L'angle H-S-H dans ce cas est égal à 101.93° et ce même angle dans H_2S libre est de 94.09° . De plus, l'ion C_4H_8^+ présente une forte torsion dans sa structure qui se traduit par un angle dièdre de 57.43° . L'éloignement des deux ions entre eux se présente par une distance C---S de 1,99 Å.

B. La molécule méthyltetrahydrothiophène

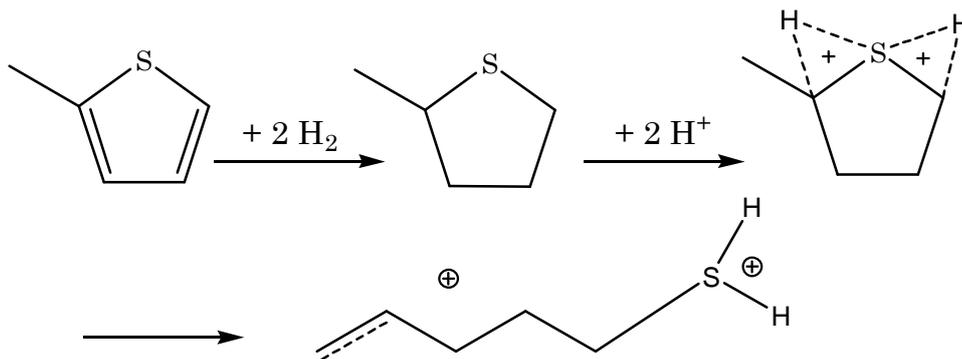


Figure7: Cleavage des deux liaisons C-S dans le méthyltetrahydrothiophène

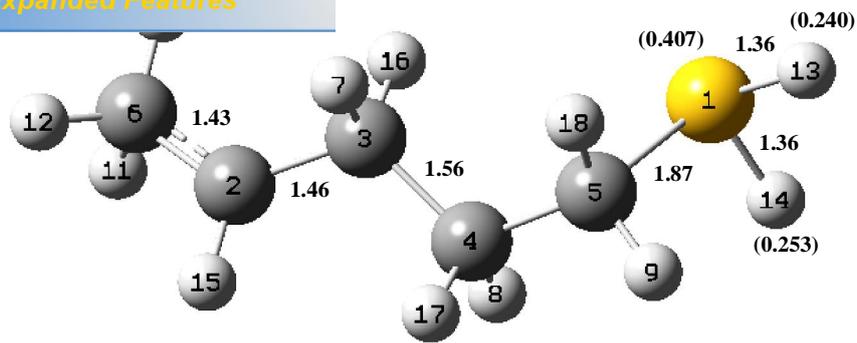


Figure8 : Cleavage de la liaison C-S dans le méthyltetrahydrothiophène diprotoné

C. La molécule diméthyltetrahydrothiophène

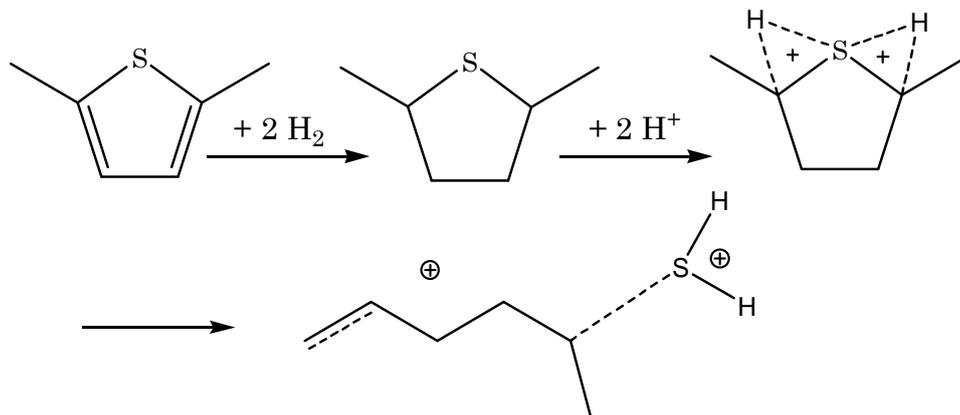


Figure9: Cleavage de deux liaisons C-S dans le diméthyltetrahydrothiophène

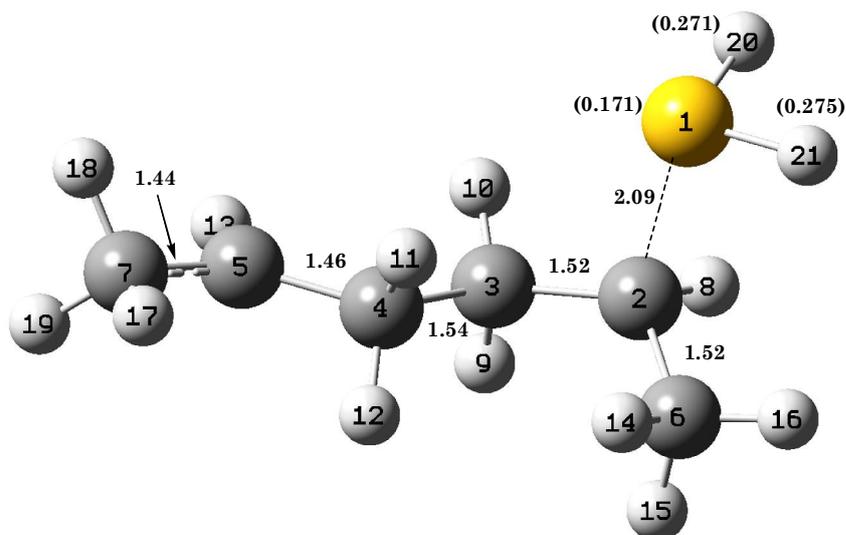
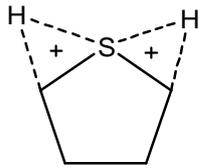
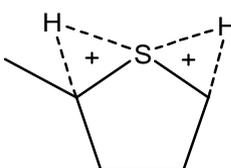
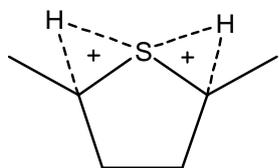


Figure10 : l'ouverture du cycle de diméthyltetrahydrothiophène diprotoné

L'analyse NBO (Natural Bond Orbital) que nous ferons dans la suite de cette étude se focalisera sur trois structures doublement protoné : le tetrahydrothiophène (**I**), le méthyltetrahydrothiophène (**II**) et le diméthyltetrahydrothiophène (**III**) et aura pour but de comprendre l'origine de la rupture de la liaison C-S et la description des entités obtenues. Les résultats de l'analyse des orbitales par l'approche NBO pour le tetrahydrothiophène doublement protoné sont résumés dans le **Tableau 2**.

Tableau.1 Analyse de la donation de charge électronique dans les structures (I), (II) et (III)

Structure optimisée	Donneur	Taux d'occupation	Accepteur	E (kcal/mol)
<p>(I)</p> 	S1 C2	1.98	*C3 H8	01.70
	S1 C5	1.98	*C4 H11	01.70
	S1 H14	1.99	*S1 C2	01.92
	S1 H15	1.99	*S1 C5	01.92
	C3 C4	1.96	*C5 H12	01.77
	C3 H8	1.93	*S1 C2	08.47
	C4 H11	1.93	*S1 C5	08.49
	<p>(II)</p> 	C3 H7	1.87	LP*(1) C2
C6 H11		1.86	LP*(1) C2	22.37
C6 H12		1.91	LP*(1) C2	09.87
C4 H17		1.96	*S1 C5	06.54
C5 H9		1.98	*C3 C4	03.43
<p>(III)</p> 		C7 H18	1.88	LP*(1) C5
	C7 H19	1.89	LP*(1) C5	13.24
	C4 H12	1.90	LP*(1) C5	14.48
	C4 H11	1.91	LP*(1) C5	10.89
	C6 H15	1.95	*S1 C2	09.74
	C2 H8	1.97	*C3 C4	04.23

Le taux d'occupation de C3 H8 et C4 H11 est 1.93 au lieu de 2, une partie de la densité de ces deux liaisons est donc délocalisée sur le reste de la molécule. Cette délocalisation est principalement orientée vers *S1 C2 et *S1 C5 respectivement. L'analyse de la donation de C3 H8 et C4 H11 nous renseigne sur les sites de

portée (**Tableau 1**). Ceci se traduit par une énergie par donation dans l'orbitale σ^*_{S1-C2} et 8.49 kcal/mol par donation dans l'orbitale σ^*_{S1-C5} . Il existe une donation de la liaison C3-C4 présentant un taux d'occupation de 1,96 dans les orbitales anti-liantes σ^*_{C5-H12} , Il s'en suit un allongement significatif de la liaison C3-C4 par rapport à C2-C3 et C4-C5.

III.5 Hydrotraitement de quelques petits hétérocycles

Les hydrotraitements sont des processus qui ont pour objectifs l'enlèvement des impuretés tel que les hétéroatomes et les composés métalliques. L'inquiétude dépend du poids moléculaire de la coupe pétrolière qui peut être traitée. La coupe du petit poids moléculaire tel que : naphta, gazoline, fioul $\dot{\text{a}}$ etc ont des impuretés indésirés comme les composés soufrés, les composés azotés, les composés oxygénés et les composés polyaromatiques. Les distillats sous vide et les distillats atmosphérique forment la coupe pétrolière du grand poids moléculaire. Cette dernière renferme les mêmes impuretés comme la précitée et de plus présente des concentrations significatives des composés métalliques.

Les composés soufrés sont d'une inquiétude majeur car ils sont souvent des sérieux poisons et inhibiteurs des catalyseurs. De plus ils provoquent des problèmes environnementaux par la production des oxydes de soufre SO_x , sources majeurs de la pollution de l'air [14].

La facilité d'enlever le soufre des charges pétrolières dépend énormément de la structure des composés soufrés qu'on va les traiter. Le taux d'enlèvement du soufre peut être varié par différents ordre de grandeur : généralement, les composés soufrés tel que les thiols et les sulfides sont très réactifs et peuvent être désulfuré sous des conditions légères. Les composés soufrés cycliques saturés et les systèmes aromatiques dans lesquels le soufre est présent dans les cycles à six chaînons sont aussi très réactifs. Cependant, les composés dans lesquels l'atome du soufre est incorporé dans les cycles aromatiques à cinq chaînons (tel que le thiophène) sont très

Nous avons choisi les structures des petits hétérocycles (figure 11) pour pouvoir étudier via une approche théorique le processus des hydrotraitements. Ce dernier consiste à activer les liaisons C-S, C-N et C-O par une simple et double protonation des petits hétérocycles à trois chaînons et par une simple protonation des petits hétérocycles à quatre chaînons.



Figure 11 : Les petits hétérocycles

Un calcul d'optimisation de géométrie a été effectué au niveau DFT/B3LYP/cc-pvdz sur les structures des petits hétérocycles protonés. Les principaux paramètres géométriques des ions obtenus sont présentés dans les figures 12, 13, 14 et 16.

Suite à cette étape, un calcul de fréquence a été réalisé par le même niveau de calcul pour localiser les points critiques (minima ou maxima). Le tableau 2 rassemble les grandeurs essentielles.

L'optimisation des différentes structures protonées révèle l'ouverture des cycles avec la formation de nouvelles liaisons, cela provoque la création des cations ayant des géométries plus ou moins stables.

III.5.1. L'activation de thiirane

La protonation du thiirane génère les deux cations $C_2H_5S^+$ (C_s) et $C_2H_6S^{++}$ (C_{2v}), ces structures sont des maxima sur la surface d'énergie potentielle. La liaison S1-C2 dans le cation $C_2H_5S^+$ est d'une longueur anormale (2,25Å) comparée à celle dans la molécule thiirane (1,84Å). De plus, la liaison C2-C3 se raccourci et apparait dans ce cas d'une distance de 1,41Å au lieu de 1,48Å dans le système neutre, tant dis que, la longueur de la liaison S-H (1,37Å) est comparable à celle dans le système H_2S (1,36Å) estimée par le même niveau de calcul (figure 15).

Le maximum monoprotone représenté par le cation $C_2H_6N^+$ (Cs) est obtenu via l'activation de la liaison N1-C2. La distance de cette dernière est (1,89Å) traduisant l'ouverture du cycle et la capture du proton H9 par l'atome d'azote en formant la liaison N1-H9 de distance optimale (1,02Å). Le raccourcissement de la liaison C2-C3 est caractérisé dans ce cas par une longueur de 1,41Å au lieu de 1,48 Å dans l'aziridine neutre.

L'aziridine qui a subi une double activation au niveau des deux liaisons C-N donne l'ion $C_2H_7N^{++}$ (Cs). Ce dernier apporte dans la forme une interaction entre d'éthylène (liaison C2-C3 est quasiment double (1,43Å)) et une molécule NH_3 mais dans ce cas il s'agit d'une interaction ion-ion dont les deux charges sont positives. Les distances N-H sont aussi de valeurs adéquates (1,05Å).

III.5.3. L'activation de l'oxirane

Le cation $C_2H_5O^+$ (C₁) est retiré par la protonation de la liaison O1-C2 qui mène à l'ouverture du cycle au niveau de la liaison C2-C3, cette dernière est devenue trop long (2,39Å). La structure obtenue présente la capture du proton ajouté par le carbone au lieu de l'oxygène, ainsi que la formation d'une double liaison O1=C3 de longueur 1,24Å tout en présentant un système stable (minimum).

En revanche, la protonation des deux liaisons O1-C2 et O1-C3 a permis de donner une structure dont les longueurs C-O sont devenues 1,90Å (au lieu de 1,44Å) et les deux protons sont pris par l'atome d'oxygène en formant deux liaisons O-H avec une distance de 0,99Å (valeur semblable à celle dans la molécule d'eau (figure15)). Le système dans ce cas est une interaction entre les deux ions $H_2O^{+0,48}$ et $C_2H_4^{+1,52}$ en donnant un maximum.

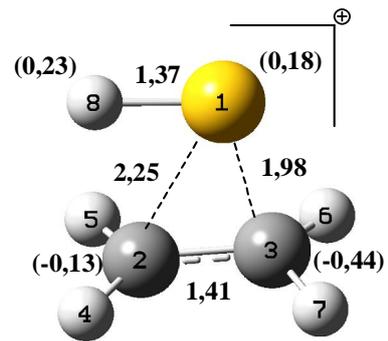
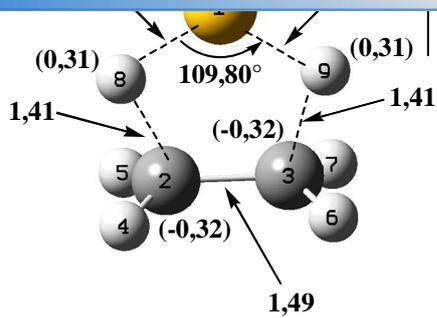


Figure12 : structure des ions $C_2H_5S^+$ et $C_2H_6S^{++}$

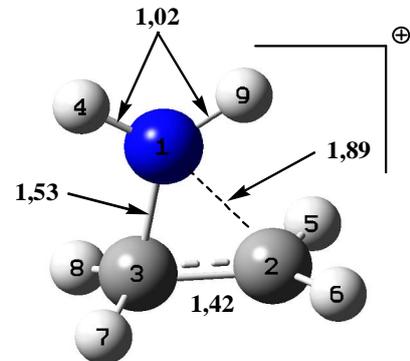
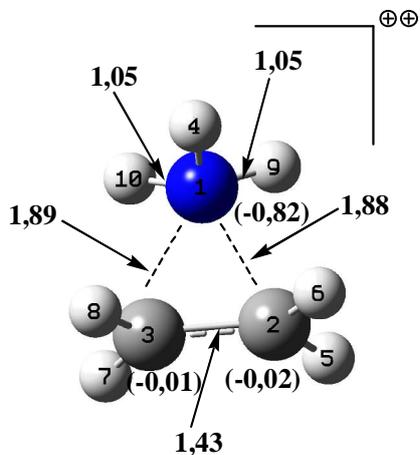


Figure13 : les deux ions $C_2H_6N^+$ et $C_2H_7N^{++}$

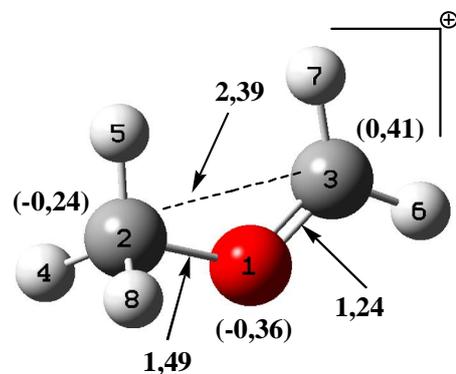
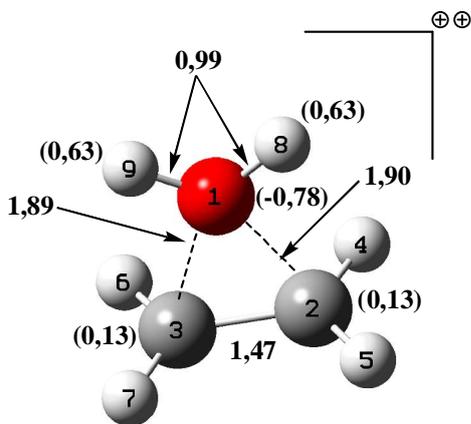


Figure14 : les ions $C_2H_5O^+$ et $C_2H_6O^{++}$

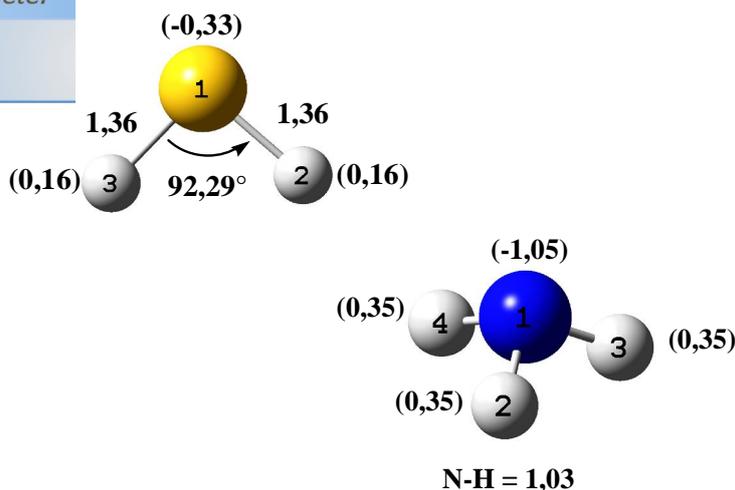


Figure15 : distances et charges des molécules H_2S , NH_3 et H_2O

Tableau2 : les grandeurs essentielles des structures obtenues, les valeurs entre parenthèse sont les distances C-X du système non protoné.

Système	E_T (uma)	Moment dipolaire (D)	ν_{min} (cm^{-1})	d (Å) C-X	d (Å) H-X	Symétrie
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$	-477,073	-0,029	-626,73	2,25(1,84)	1,37	C_s
$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}^{++}$	-477,037	0,363	-849,97	2,31(1,84)	1,50	C_{2v}
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$	-154,120	0,724	167,32	1,49(1,44)	<u>2,06</u>	C_1
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^{++}$	-154,086	-0,018	-629,56	1,90(1,44)	0,99	C_s
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$	-134,170	-0,222	-1485,41	1,89(1,44)	1,02	C_s
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^{++}$	-134,303	-0,299	-403,88	1,89(1,47)	1,05	C_s

Tableau3 : l'occupation électronique des liens H-X, des paires libres de X et la charge portée par H.

Système	Occupation des Paires libres de X	Charge du proton ajouté	Occupation des liens H-X
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$	<u>1,99</u> et <u>1,92</u>	0,23	1,85
$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}^{++}$	<u>1,98</u> et <u>1,90</u> et <u>0,88</u>	0,31	-----
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$	1,96	0,26	-----
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^{++}$	1,99	0,63	(O1-H8)1,98 et (O1-H9)1,95
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$	1,97	0,46	1,95
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^{++}$	-----	H4 et H9 (0,52) et H10 (0,54)	(N1-H4)1,99 et (N1-H9)1,94 et (N1-H10) 1,96

charge dans les petits hétérocycles

Afin d'explorer la densité de la charge électronique des liaisons C-X dans les différentes structures protonées, nous avons présenté l'occupation des paires libres et des liaisons H-X ainsi que la charge électronique portée par le proton ajouté dans le tableau 3. Cette étude nous permettra d'évaluer l'élimination des hétéroatomes S, N et O des petits hétérocycles en se basant sur l'activation des liens C-X et sur l'évolution de l'occupation électronique de paires libres et de liaisons dans lesquelles est incorporé l'hétéroatome (H-X).

III.6.1. $C_2H_5S^+$ et $C_2H_6S^{++}$

L'occupation des deux doublets libres de l'atome de soufre dans l'ion $C_2H_5S^+$ donne des valeurs de LP1(1,99) et LP2(1,92). Cela montre clairement que l'atome de soufre a relativement maintenu ses doublets électroniques : le doublet LP2(1,92) ne s'est engagé pas totalement dans la formation de la liaison S-H. Cette dernière est d'une occupation de (1,85) qui est due essentiellement à la répartition de la charge du lien S1-C2 rompu, ce qui reflète sur la faible charge positive (0,23) portée par le proton ajouté. La délocalisation principale de charge dans ce cas se produit par la donation de S1-C3 et S1-H8 possédant les occupations 1,64 et 1,86 vers $LP^*(C2)$ avec des énergies 93,96 kcal/mol et 36,48 kcal/mol.

Dans l'ion $C_2H_6S^{++}$ les deux liaisons C-S du thiirane sont activées et permettent de répartir leur densité électronique sur l'ensemble des atomes. Les deux protons acquis un gain de la charge électronique égal à (-0,69) et l'atome de soufre possède dans ce cas trois doublets électroniques (tableau 3) LP1=1,98, LP2=1,90 et LP3=0,88. La délocalisation de charge des trois doublets (LP1, LP2 et LP3) est orientée principalement vers $LP^*(S1)$, $LP^*(S1)$ et $LP^*(C3)$ avec des énergies de stabilisation 20,41 kcal/mol, 3,65 kcal/mol et 20,99 kcal/mol respectivement (tableau 4).

Pour l'ion $C_2H_5O^+$ le proton pris par le carbone au lieu de l'oxygène porte une petite charge positive (+0,26). La délocalisation de la charge produite sur la paire libre de l'oxygène restante, LP1(O1) (taux d'occupation initial 1,96), s'oriente essentiellement vers *C3-H7 avec une énergie de 6,63 kcal/mol, d'une autre part la densité électronique de la liaison O1-C3 se délocalise pour *C2-H8 et l'énergie dans ce cas est 1,54 kcal/mol.

Dans le cas de l'ion $C_2H_6O^{++}$, on constate que malgré la protonation des deux liaisons de C-O de l'oxirane, l'oxygène manifeste une paire libre qui reste intact (occupation 1,99) et ne présente aucune délocalisation de charge. La charge positive portée par les deux hydrogène est relativement élevée (0,63). La délocalisation essentielle de la charge électronique se produit dans ce cas entre O1-C3 d'une occupation de 1,79 au lieu de 2 vers LP*C2 ou l'énergie de stabilisation est 76,64kcal/mol.

III.6.2. $C_2H_6N^+$ et $C_2H_7N^{++}$

L'azéridine protoné au niveau N1-C2 donne une structure ($C_2H_6N^+$) dans laquelle l'azote capte le proton ajouté en formant un lien N1-H9 d'une occupation 1,95 et la charge portée par ce proton est (+0,46). Cependant, la paire libre de l'azote ne s'est engagée pas dans la formation de cette liaison. Le tableau3 donne l'occupation de cette paire (1,97).

L'ion $C_2H_7N^{++}$ ne présente aucune paire libre, l'azote est tetrasubstitué N1-H4, N1-H9 N1-H10 et N1-C2 avec des occupations 1,99 1,94 1,95 et 1,62 respectivement. La délocalisation notable est due aux liens N1-C2 et N1-H10 vers LP*(C3) avec des énergies 114,75 kcal/mol et 24,43 kcal/mol

charge électronique notable dans chaque structure

		aux d'occupation	Accepteur	E (kcal/mol)*
$C_2H_5S^+$	S1-C3	1,64	LP*(C2)	93,96
	S1-H8	1,86	LP*(C2)	36,48
	LP1(S1)	1,98	RY*(H8)	1,34
	LP2(S1)	1,92	*(S1-C3)	1,45
$C_2H_6S^{++}$	CR(S1)	2,00	LP*(S1)	5,17
	LP1(S1)	1,98	LP*(S1)	20,41
	LP1(S1)	1,98	RY*(C2)	0,34
	LP1(S1)	1,98	RY*(C3)	0,34
	LP2(S1)	1,90	LP*(S1)	3,65
	LP2(S1)	1,90	LP*(C2)	2,33
	LP2(S1)	1,90	LP*(C3)	2,33
	LP3(S1)	1,87	LP*(C2)	20,94
	LP3(S1)	1,87	LP*(C3)	20,99
	LP(H8)	0,68	RY*(S1)	4,14
	LP(H9)	0,68	RY*(S1)	4,14
$C_2H_5O^+$	LP1(O1)	1,96	*(C3-H7)	6,63
	C3-H6	1,98	*(O1-C2)	6,48
	LP1(O1)	1,96	RY*(C3)	2,65
	O1-C3	1,99	RY*(C2)	0,74
	O1-C3	1,99	*(C2-H8)	1,54
$C_2H_6O^{++}$	O1-C3	1,79	LP*C2	76,64
	O1-H8	1,98	LP*C2	11,88
	O1-H9	1,95	LP*C2	0,65
	C2-C3	1,99	LP*C2	3,08
$C_2H_6N^+$	N1-C3	1,83	LP*C2	61,45
	N1-C3	1,83	*(N1-H9)	01,09
	C2-C3	1,98	*(N1-H4)	05,04
	LP1(N1)	1,96	*(C3-H7)	04,33
$C_2H_7N^{++}$	N1-C2	1,62	LP*C3	114,75
	N1-H4	1,99	LP*C3	2,62
	N1-H9	1,94	LP*C3	1,89
	N1-H10	1,95	LP*C3	24,43
	C2-C3	1,99	LP*C3	6,26

*Que les interactions ayant une haute énergie (grande stabilité) sont mentionnées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. T. Miller, W. J. Reagan, J. A. Kaduk, C. L. Marshall, A. J. Kropf, "Selective Hydrodesulfurization of FCC Naphtha with Supported MoS₂ Catalysts: The Role of Cobalt", *Journal of Catalysis*, vol. 193, n°1, p. 123-131, 2000.
- [2] Lee H.C. and Butt J.B., Kinetics of the desulfurization of thiophene: Reactions of thiophene and 190anadiö, *Journal of Catalysis*, vol. 49, (1977) p. 320-331.
- [3] C. N. Satterfield and G. W. Roberts, Kinetics of thiophene hydrogenolysis on a cobalt molybdate catalystö, *AIChE Journal*, vol. 14, n°1, p. 159-164, 1968.
- [4] Kawaguchi, Y., Dalla Lana, I. G., and Otto, F. D., Hydrodesulphurization of thiophene over a NiO-MoO₃-Al₂O₃ catalystö, *The 190 Canadian Journal of chemical engineering*, vol. 56,(2000).
- [5] F. Dumeignil et al., Description of coordinatively unsaturated sites regeneration over MoS₂-based HDS catalysts using S-35 experiments combined with computer simulationsö, *Applied Catalysis A-General*, vol. 289, n°1, p. 51-58, 2005.
- [6] A. Lopez Agudo, A. Benitez, J.L.G. Fierro, J.M. Palacios, J. Neira, R. Cid, J. Chem. Soc., *Faraday Trans.* 88 (1992) 385.
- [7] W.J.J.Welters, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, *Appl. Catal. A: Gen* 119 (1994) 253.
- [8] C.L. Garcia, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2669.
- [9] X. Saintigny, R.A. van Santen, S. Cle´mendot, F. Hutschka, *J. Catal.* 183 (1999) 107.
- [10] A. Corma, C. Martinez, G. Ketley, G. Blair, *Appl. Catal. A: Gen.* 208 (2001) 135.

- Peters, X. Zhao, K. Rajagopalan, M.S. Ziebarth,
C.J. Pereira, Catal. Rev.-Sci. Eng. 40 (1/2) (1998) 39.
- [12] P. Leflaive, J.L. Lemberon, G. Pe´rot, C. Mirgain, J.Y. Carriat, J.M. Colin,
Appl. Catal. A: Gen. 227 (2002) 201.
- [13] R.H. Harding, R.R. Gatte, J.A. Whitecavage, R.F.Wormsbecher, Am. Chem.
Soc. Symp. Ser. 552 (1994) 286.
- [14] Matthew R.Grochowski, William W. Brennessel, William D. Jones,
Organometallics Vol. 28, No. 9. (2009), p.2661-2667.
- [15] Withurts, D.D ;Isda, T.Mochida, I.Adv.Catal ; 34 (1998) 42.



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

CONCLUSION GENERALE

- ✓ Un cluster modèle permettant de représenter l'acidité dans une zéolithe ;
- ✓ Deux types d'intermédiaires apparaissant dans la catalyse acides des hydrocarbures (les carbomonocations et les carbodications) ;
- ✓ La désulfuration du thiophène, du méthyl-thiophène et du diméthyl-thiophène ainsi que l'hydrotraitement de quelques petits hétérocycles.

Notre méthodologie nous a permis d'atteindre une bonne description structurale et électronique aussi bien pour un cluster modèle de zéolithe, des systèmes carbocationiques présentés par des ions carbonium et carbénium, ainsi que dans l'hydrotraitement de thiophène et des petits hétérocycles.

L'étude de l'acidité d'une zéolithe repose sur une approche théorique dite : approche cluster. Les différents paramètres estimés ont révélé que seule l'énergie de déprotonation ED a été prise comme paramètre essentiel pour définir l'acidité d'un cluster de zéolithe.

La deuxième partie de ce travail portant initialement sur les systèmes carbomonocations issus de cycloalcanes protonés (C3 à C5), suivie d'une optimisation de géométrie a permis d'identifier des structures non-classique (ions carbonium). Il s'avère que ces structures originales comportent au moins une liaison à deux électrons partagés entre trois centres atomiques (2e-3c).

D'une part, il apparaît que les structures ions carbonium **A**, **C** et **F** étudiées manifestent une forte interaction entre l'ion trivalent CH_3^+ (ion carbénium) quasiment plan et une molécule présentant une double liaison (interaction ion-molécule).

D'autre part, Il a été également montré que la protonation de la liaison C-C ou C-H du cyclopropane conduit à des ions carbonium iso-structural. Ceci est vérifié par analyse NBO.

La protonation du cyclobutane et du cyclopentane a permis de générer des ions carbonium pontés présentant deux atomes de carbones pentacoordinés et un hydrogène bicoordiné. L'hypothèse de la délocalisation- de la liaison C-C observée au niveau

pour expliquée les interactions donneur-accepteur
structures possibles.

L'étude des systèmes carbocationiques optimisés, manifestant des structures non-classiques ayant deux centres carbocationiques a permis de remarquer que le calcul de fréquence a révélé que les structures **1a** et **2b** sont des minima alors que **2a** et **1b** ont été caractérisé comme maxima.

Il s'avère également que la fragmentation de **2a** en deux espèces monocationiques ne s'accompagne pas d'une ouverture du cycle, ce qui mène à la séparation d'un ion H_2^+ et l'ion cyclique $C_3H_2^+$. Ce type d'interaction ion-ion a révélé un partage de la densité électronique presque équitable, conduisant à une faible interaction entre ces deux ions. Dans les structures **1a**, **2a**, et **1b** les centres carbocationiques sont voisins, alors que dans **2b** les deux centres carbocationiques sont séparés par un atome de carbone. La structure **2b** dans ce cas est moins stable que **1b** par 0,012uma.

Les déplacements chimiques RMN ^{13}C permettent de caractériser la nature classique ou non-classique des centres carbocationiques dans les espèces carbocationique : **1a** est un ion carbenium-carbonium, **2a** est un ion dicarbonium, **1b** et **2b** sont des ions dicarbenium. Ce résultat sert principalement à identifier les intermédiaires générés dans l'activation des alcanes que ce soit en solution superacide ou sur une surface zeolithique. La corrélation entre les déplacements chimiques RMN ^{13}C et les différentes charges atomiques, (Mulliken, ChelpG, MK, AIM, NBO) des atomes de carbones, manifestent une bonne corrélation uniquement dans le cas des charges AIM.

Concernant l'hydrotraitement des petits hétérocycles, il apparaît que la protonation des liaisons C-S et C-N semblent dans tous les cas mener à un allongement tendant vers une rupture. Ce qui ne semble pas être le cas pour la liaison C-O dans la structure de l'oxirane. Les calculent montrent également que l'ion $C_2H_5O^+$ généré évolue préférentiellement vers une rupture de la liaison C-C au lieu de C-O. Ceci indique que la délocalisation de la densité C-C serait plus forte que celle des paires non liantes de l'oxygène. Dans ce cas on assiste à la formation d'une liaison C-H au lieu de O-H suspectée initialement.



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

arge des systèmes à trois chaînons protonés donne
paires non liantes : paire de N > paires de O >
paires de S. Par conséquent, l'hydrotraitement est dû à la présence des doublets non
liants des hétéroatomes X à former des liens H-X qui dépend principalement de la
délocalisation de charge dans le cycle.